CHEMICAL LIBRARY
MAY 14 1925

1925. No. 9—11.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 109.

NEUNTES BIS ELFTES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus den chemischen Instituten von Erlangen und Bern.

Walther Dilthey: Beiträge zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe 273

W. König und W. Meier: Über Thio- und Oxocyanine. (6. Mitteilung über Cyaninfarbstoffe) 324

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß und Hans Werner: Schüttelbirne zum Eindampfen stoßender Flüssigkeiten bei vermindertem Druck . . . 345

Wilhelm Steinkopf: Apparatives aus dem Laboratorium 347

K. v. Auwers: Berichtigung 352

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Mitteilung aus den chemischen Instituten von Erlangen und Bonn.

Beiträge zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe.

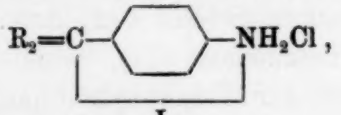
Von

Walther Dilthey.

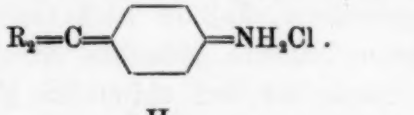
(Eingegangen am 15. Dezember 1924.)

Chinon.

Bei der Aufstellung der nunmehr über ein halbes Jahrhundert gebräuchlichen chinoiden Formel der Triphenylmethanfarbstoffe[1]) hat man sich weniger um die Frage des Chromogens, als um die des Chromophors gekümmert. Obwohl die Farbstoffe in keinerlei Beziehung zum Chinon gebracht werden konnten, wählte man dieses, nur weil es farbig war, als Vorbild für eine die Farbe erläuternde Formel, in der Annahme, daß das Bindungssystem im Chinon die chromophore Gruppe enthalten müsse, die die Farbe bedinge. Daher spielte anfangs auch die Art dieses Bindungssystems keine Rolle, Ringformel I wie Ketonformel II schienen gleichgut die Farbe zu interpretieren.[2])



I.



II.

Die Rosenstiehlsche Formel (VII) wurde deshalb verworfen, weil sie keinen sinnfälligen Ausdruck für die Farbe enthielt.

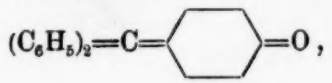
Erst A. Baeyer und V. Villiger[3]) befaßten sich mit dem eigentlichen Chromogen der Farbstoffe und lehrten, ausgehend

[1]) Vgl. hierzu „Über die chinoide Bindung“: Z. f. angew. Chem. **37**, 313 (1924).

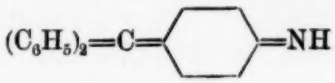
[2]) E. Fischer u. Jennings, Ber. **26**, 2223 (1893).

[3]) „Dibenzalaceton und Triphenylmethan.“ Vgl. besonders die fünfte Mitteilung: Ber. **37**, 2848 (1904) mit ausführlicher Literatur.

von der Beobachtung, daß eine Aminogruppe im Triphenylcarbinol zwar farbige Salze, aber noch keine Farbstoffe lieferte, als Chromogen der OH-haltigen Farbstoffe das Fuchson (III),



III.

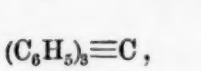


IV.

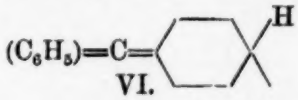
der NH_2-haltigen das Fuchsonimin (IV) betrachten. Die Beziehungen zum Chinon bzw. Chinonimin gehen aus diesen Formeln klar hervor, auch die zu den Farbbasen, die aus den Farbsalzen durch Säureabspaltung entstehen, nicht aber die zu Farbsalzen selbst.

Triphenylmethyl.

Bis um die Wende des Jahrhunderts etwa blieb Chinon das einzige Formulierungsvorbild für die Triphenylmethanfarbstoffe. Im Radikal Triphenylmethyl (V), welches sich als



V.



VI.

intensiv farbig erwies, schien ein neues aufgefunden zu sein. P. Pfeiffer[1]) war der erste, welcher in dieser Verbindung ein neues Chromogen erkannte, indem er dem dreiwertigen Kohlenstoffatom die Rolle des Chromophors in diesem Chromogen zuschrieb. Aber so stark war die Vorstellung von der Notwendigkeit einer chinoiden Formulierung bei Farbigkeit eingewurzelt, daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, dem Triphenylmethyl chinoide Struktur beizulegen (VI), womit die Brücke zu den chinoiden Formeln der Triphenylmethanfarbstoffe geschlagen schien. Nun haben aber K. H. Meyer und H. Wieland[2]) gezeigt, daß Triphenylmethyl als Chromogen der Farbstoffe deshalb nicht in Betracht kommt, weil die Art seiner Absorption von derjenigen der Triarylcarbinolsalze total verschieden ist.

Die Chromogennatur des Triphenylmethyls ist dann durch Wieland[3]) überhaupt bezweifelt worden, indem er nachwies,

---

[1]) Ann. Chem. **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911).
[2]) Ber. **44**, 2557 (1911).
[3]) Ber. **55**, 1816 (1922).

daß die entsprechenden Radikale des Bittermandelölgrüns, des Parafuchsins u. a. nicht oder nur wenig tiefer farbig sind als Triphenylmethyl selbst. Wäre Triphenylmethyl ein Chromogen, so müßte die Einführung von Auxochromen (NH_2, $-N(CH_3)_2$) farbvertiefend wirken.

Vergleicht man jedoch das Verhalten des Triphenylmethyls mit demjenigen anderer bekannter Chromogene, z. B. Chalkon, Dibenzalaceton, so findet man, daß auch bei diesen die Einführung von Auxochromen keineswegs eine sehr stark bathochrome Wirkung hat. Diese zeigt sich erst mit negativen Molekülen oder Radikalen, also bei den Halochromieerscheinungen. Triphenylmethyl, Chalkon, Dibenzalaceton (die Beispiele ließen sich noch vermehren) dürfen also ihres Verhaltens wegen durchaus miteinander verglichen werden, ob man sie, da die Einführung von Auxochromen nur von schwacher Wirkung ist, für Chromogene halten will, oder nicht, ist eine Frage, die für die Beurteilung der Chromogene der Farbsalze ohne Bedeutung ist.

Denn weder Triphenylmethyl, noch Fuchson bzw. Fuchsonimin liefern bei der Einführung von Auxochromen Farbstoffe, und zwar weil die Triphenylmethanfarbstoffe weder Radikale, noch Chinone, sondern Salze sind. Als Chromogene von Farbsalzen können daher nur Salze in Betracht kommen.

Triphenylchlormethan.

Da die Triphenylmethanfarbstoffe Salze sind, müssen ihre Chromogene ebenfalls Salze sein. Wir ermitteln dieselben am besten, indem wir einem Farbsalz, z. B. dem Parafuchsin, die Auxochrome nehmen,

$$\underset{\text{VII.}}{Cl \,.\, C{\equiv}(C_6H_4NH_2)_3} \longrightarrow \underset{\text{VIII.}}{Cl{-}C{\equiv}(C_6H_5)_3},$$

dann bleibt nach der alten Vorstellung Triphenylchlormethan übrig. Dieses kann aber als Farbstoffchromogen deshalb nicht in Betracht kommen, weil eben die Salznatur fehlt. Zwar zeigt es in Pyridin und flüssigem Schwefeldioxyd Leitfähigkeit. Damit ist jedoch nur erwiesen, daß es in diesen Lösungsmitteln als Salz vorliegt, unter Umständen also in den salzartigen Zustand überzugehen befähigt ist. Dagegen löst es

sich in Äther, Benzol, Ligroin leicht und glatt auf, was immer ein wesentliches Moment gegen das Vorliegen eines Salzes bedeutet und zeigt in solchen Lösungsmitteln das Molekulargewicht des ganzen undissoziierten Moleküls. Es tritt also hier durchaus dem Triphenyl-carbinol und -methan an die Seite, sein Chlor ist ebenso gebunden wie das Hydroxyl in jenem, der Wasserstoff in diesem, d. h. nicht ionoid.

Die farbigen Salze des Triphenylcarbinols.

Aus der farbigen Lösung der Triarylcarbinole in konzentrierter Schwefelsäure ließen sich bekanntlich ebenfalls farbige Sulfate erhalten. Das farblose Triphenylchlormethan liefert mit negativen Molekülen (Metallchloriden usw.) zahlreiche Doppelsalze, deren Salznatur unbestritten ist. Alle diese Salze sind farbig, so daß Triarylcarbinole durchweg farbige Verbindungen mit Säuren liefern, mit Ausnahme der Halogenide, die farblos sind. Da den farbigen Verbindungen Salzcharakter zukommt, der den farblosen abgeht, scheinen Salznatur und Farbigkeit sich gegenseitig zu bedingen.

Diese farbigen Salze des Triphenylcarbinols werden nun als die eigentlichen Chromogene der Triphenylmethanfarbstoffe angesehen. Einer kritischen Untersuchung halten jedoch auch sie nicht stand. Um dies zu erkennen, müssen wir ihre Zusammensetzung mit derjenigen der Farbsalze vergleichen.

Die farbigen Salze des Triphenylcarbinols sind saure Salze oder Doppelsalze.

Überblicken wir die farbigen Salztypen, welche Triarylcarbinole liefern, so treten uns zwei Gruppen entgegen: 1. Die sauren Salze. Zu diesen gehören nicht allein die sauren Sulfate, die sich aus der Lösung der Carbinole in konzentrierter Schwefelsäure in manchen Fällen auch in fester Form abscheiden lassen und die Zusammensetzung $R_3C.SO_4H + H_2SO_4$ aufweisen[1]) (ein neutrales Sulfat ist unbekannt), sondern auch die farbigen sauren halogenwasserstoffsauren Salze, deren Bildung wir leicht an dem Auftreten von Farbe beobachten können, wenn wir in eine ätherische Lösung von Triarylchlor-

[1]) P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“ 1922, S. 135.

methan Chlorwasserstoff einleiten, und von denen einige sogar isoliert wurden.[1])

2. Die Doppelsalze, die wir in farbiger Art erhalten, wenn wir Triarylchlormethan mit Metallhalogeniden versetzen. Zu diesen gehören auch die Perchlorate, die in der Farbe häufig mit den sauren Salzen übereinstimmen.[2])

Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß die farbigen Salze des Triphenylcarbinols vorwiegend saure Salze sind, auf der anderen Seite sind aber die eigentlichen Farbstoffsalze in den weitaus meisten Fällen einsäurige, neutrale Salze. Welche Konsequenz dies für die Frage des Chromogens hat, wird im nächsten Abschnitt erörtert.

Mehrsäurige Salze.

Um die Farbe zweier Lösungen miteinander vergleichen zu können, muß man sich nach Möglichkeit vergewissern, daß die gelösten farbigen Verbindungen ihrer Zusammensetzung nach vergleichbar sind. Die rote Lösung von Parafuchsin in ganz verdünnter Schwefelsäure und die gelbe von Triphenylcarbinol in konzentrierter Schwefelsäure (Lösung A) enthalten zwar beide farbige Salze, aber ihrer Zusammensetzung nach sind diese Salze gänzlich voneinander verschieden. Lösung A enthält sicher ein übersaures Salz. Um mit diesem ein analog zusammengesetztes höchstsaures Salz des Parafuchsins vergleichen zu können, müssen wir dieses nicht in verdünnter, in welcher nur ein einsäuriges Salz entsteht, sondern ebenfalls in konzentrierter Schwefelsäure auflösen. Lösung B. Beide Lösungen A und B zeigen nunmehr kaum einen Farbunterschied. Lösung B ist nur wenig tiefer farbig als A, trotzdem das in ihr vorhandene Salz drei[3]) Aminogruppen aufweist.[4]) Da es nun keinem Zweifel unterliegen kann, daß Lösung A das Chromogen von B enthält, so tritt uns hier dieselbe Erschei-

---

[1]) K. H. Meyer, Ber. **41**, 2576 (1908).

[2]) Straus, Ann. Chem. **374**, 56 (1910); P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen" 1922, S. 142; Kehrmann, Ber. **51**, 470 (1918); W. Dilthey u. Böttler, Ber. **52**, 2046 (1919); A. Hantzsch, Ber. **54**, 2573 (1921) u. a.

[3]) allerdings durch Salzbildung veränderte.

[4]) Kehrmann u. Sandoz, Ber. **51**, 915 (1918).

nung entgegen, die wir beim Triphenylmethyl, Chalkon und Dibenzalaceton bemerkt haben: der Eintritt von Auxochromen ist nur von sehr geringem bathochromem Einfluß. Die Kehrmannsche Hilfshypothese, daß Salzbildung am Auxochrom dessen Wirkung aufhebe, erfaßt daher nur einen Teil des Problems, während sie für die anderen angeführten Beispiele keine Erklärung bietet.

Wenn nun die farbigen Salze des Triphenylcarbinols als übersaure Salze nur mit übersauren Salzen der Farbstoffe (die keine Farbsalze mehr sind) in Vergleich gestellt werden dürfen, erhebt sich die Frage nach dem Chromogen der eigentlichen Farbsalze von neuem. Diese sind in der weitaus überwiegenden Mehrheit einsäurige Salze mit einfachem Anion. Parafuchsin ist z. B. das Salz einer starken, aber einsäurigen Base. Wollen wir das Chromogen eines solchen Salzes ermitteln, müssen wir die Auxochrome entfernen, ohne aber im übrigen an dem ionoiden Aufbau etwas zu ändern. Wenn wir uns der Wernerschen Schreibweise [1]) für Salze bedienen (IX), kommen wir alsdann zu einem Triphenylmethylchlorid (X),

$$[(H_2N \cdot C_6H_4)_3{=}C]Cl, \qquad [(C_6H_5)_3{=}C]Cl,$$
$$\text{IX.} \qquad \text{X.}$$

welches sich von dem bekannten Triphenylchlormethan nicht allein durch seine Salznatur, sondern, da mit dieser, wie wir gesehen haben, stets das Auftreten von Farbe verbunden ist, auch durch seine Farbe unterscheiden muß. Nach den Erfahrungen, die auf dem Gebiete der Pyryliumsalze vorliegen, muß die Farbe gegenüber der gelben der sauren Salze nach rot-violett hin vertieft sein. — Neben den farblosen, nicht ionoiden Triarylchlormethanen müssen violett-rote Isomere mit salzartigen Eigenschaften bestehen.

Die Existenz farbiger Isomerer der Triarylhalogenmethane ist schon von Baeyer, Gomberg, Hantzsch, Kehrmann und anderen Forschern vermutet worden. In klarer Weise hat z. B. Kehrmann [2]) die Frage aufgeworfen, ob nicht Triphenylmethylchlorid (Salzform) das Chromogen der Triphenyl-

[1]) Diese erkennt auch Madelung, Ann. Chem. 427, 35 (1921), als die passendste. Man beachte ferner die während der Korrektur erscheinende Arbeit von K. Brand, dies. Journ. [2] 109, 1 (1925).

[2]) Ber. 51, 468 (1918).

methanfarbstoffe vorstelle, indem er die Existenzmöglichkeit von zwei isomeren Formen des Triphenylmethylchlorids einer esterartigen, farblosen und einer farbigen mit Salzcharakter voraussetzt. Auch Hugo Kauffmann bedient sich in seinem Buche[1]) der Wernerschen Schreibweise für die Farbsalze und erklärt Triphenylmethylchlorid für das Chromogen der Triphenylmethanfarbstoffe. Endlich hat A. Hantzsch[2]) die Carboniumsalzformel hauptsächlich mit optischen Belegen begründet. Allerdings ist nirgends zum Ausdruck gekommen, daß sich die sauren und neutralen Salze der Triarylcarbinole in der Farbe unterscheiden könnten.

Damit hat sich meine Anregung[3]), welcher diejenige von Fierz und Köchlin[4]) vorausging, als nicht so unmöglich erwiesen, wie es manchen Fachgenossen anfangs der Fall zu sein schien. Ja, wir dürfen es heute als eine auch für die organische Chemie geltende Forderung bezeichnen, die Unterschiede nicht ionoider und ionoider Verbindungen auch formal zum Ausdruck zu bringen.

Farbige einsäurige Salze.

Sichtet man die sehr umfangreiche Literatur[5]) nach diesen Gesichtspunkten, so fallen zunächst die sorgfältigen Beobachtungen auf, welche A. v. Baeyer[6]) und K. H. Meyer[7]) beim Triphenylchlormethan gemacht haben. Sie fanden, daß dieses sich in Phenol und einer ganzen Reihe von Abkömmlingen desselben mit intensiv brauner Farbe auflöst. Die Ursache dieser Farbe erklärt Baeyer in doppelter Weise. Erstens durch Übergang des Triphenylchlormethans in den salzartigen, gelben Zustand, in welchem es sich in den Doppelsalzen befindet und zweitens durch Anlagerung von Phenol an dieses

[1]) „Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution", Stuttgart (1920); auf die dort angegebene Literatur sei aufmerksam gemacht.

[2]) Ber. 54, 2573 (1921). Auf diese und die folgenden Abhandlungen sei hingewiesen.

[3]) Ber. 53, 261 (1920).

[4]) Helv. chim. Acta 1, 211 (1918).

[5]) Es ist mir natürlich unmöglich, das ganze Schrifttum hier zu berücksichtigen. Auf die in den angezogenen Literaturstellen aufgeführten Belege sei deshalb hier ausdrücklich verwiesen.

[6]) Ber. 42, 2624 (1909). [7]) Ber. 42, 1151 (1909).

Salz in chinhydronartiger Weise. Gelänge nun der Nachweis, daß analoge Farberscheinungen auch in anderen Lösungsmitteln auftreten, dann wäre jene Erklärung nicht mehr stichhaltig. [1])

Für eine nähere Untersuchung in diesem Sinne ist nun aber gerade das Triphenylchlormethan recht wenig geeignet. Abgesehen von seiner erhöhten Reaktionsfähigkeit, die sich nach verschiedenen Richtungen äußert, ist auch das mit Phenolen erzeugte Braun als Farbe zu wenig definiert. Auch die bekannte Tatsache, daß Triphenylcarbinol beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst braunrot wird und dann erst in gelbe Lösung geht, kann schwierig in obigem Sinne verwertet werden, da die Beweisführung, daß es sich hierbei primär um die Bildung eines neutralen Salzes handelt, nicht leicht sein dürfte. Man ist daher genötigt, nach anderen Triarylmethylderivaten Umschau zu halten, die eindeutigere Färbungen aufweisen. Als solche fallen zunächst die den Anisylrest enthaltenden Carbinole auf. Dann zeigte sich der Naphthalinkern nützlich und schließlich erwies sich auch die Einführung des Biphenylrestes als vorteilhaft, worauf zuerst Schlenk aufmerksam gemacht hat.

Die Einführung von Methoxygruppen in das Triphenylcarbinol hat, wie Baeyer und Villiger[2]) gezeigt haben, eine die Basizität des Gesamtkomplexes verstärkende Wirkung und führt nach Kauffmann[3]) im Hexamethoxytriphenylcarbinol zu einer Verbindung, welche mit wäßriger Essigsäure (Lösung C) ein Salz bildet, denn die Lösung des Carbinols in Eisessig behält beim Zusatz von Wasser ihre rotviolette Farbe bei. Das Monomethoxytriphenylcarbinol anderseits löst sich zwar auch in Eisessig auf, aber keineswegs mit Farbe, bildet also auch kein Salz. Rote Farbe und damit Salzbildung tritt jedoch sofort auf, wenn wir dieser Eisessiglösung etwas konzentrierte Schwefelsäure zusetzen (Lösung D). Die schwache Essigsäure bildet kein Salz, die starke Schwefelsäure tut dies wohl.

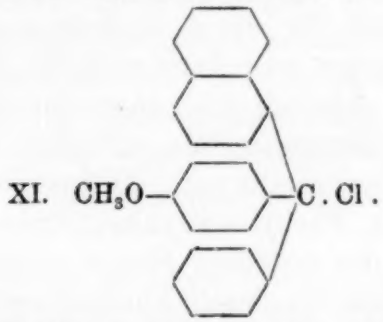
Die Beziehungen von Salzbildung und Farbauftreten gehen aus diesen beiden Beispielen klar hervor, was aber unklar

[1]) A. Hantzsch, Ber. 54, 2613 (1921).
[2]) Ber. 35, 1189, 3013 (1902).
[3]) Ber. 45, 784 (1912).

bleibt, ist die Zusammensetzung der in der Lösung befindlichen Salze. Wir wissen nicht, wieviel Moleküle Essigsäure in Lösung C und wieviel Mole Schwefelsäure in D an der Salzbildung beteiligt sind. Daß es in konzentrierter Schwefelsäure mehr Moleküle sind als in verdünnter, ist zwar wahrscheinlich, aber, wie die Erfahrung lehrt, nicht sicher, denn auch in konzentrierter Schwefelsäure können einsäurige, neutrale Salze bestehen. Die vorliegenden beiden Lösungen enthalten, ihrer Farbe nach zu schließen, wahrscheinlich einsäurige Salze, aber bewiesen und beweisbar ist dies nicht.[1])

Wir mußten also nach einem Triarylmethylsalz von bestimmtem Säuregehalt Umschau halten. Ein solches fand sich in dem

Phenyl-(p-anisyl)-(α-naphthyl)-chlormethan,



Dieses ist farblos, löst sich auch in Ligroin, Benzol, Äther ohne Farbe und zeigt in diesen Lösungsmitteln das normale Molekulargewicht, liegt also bestimmt nicht als Salz vor. Bringt man es jedoch mit Eisessig (oder Acetanhydrid) in Berührung, so tritt sofort eine tiefrote Lösung auf (Lösung E). Die Farbe dieser roten Lösung hätte ihren Grund in irgendeiner tiefergreifenden Zersetzung haben können; daß dies nicht der Fall ist, geht daraus hervor, daß sie durch Zugabe von Äther oder Benzol augenblicklich verschwindet, nach Verdunsten der Zusätze jedoch wieder erscheint. Damit bleibt für die rote Farbe

[1]) Auch das Tri-o-anisylchlormethan von Baeyer und Villiger wäre vielleicht zur Untersuchung geeignet, denn es löst sich in Phenol tiefblau, ebenso wie in konzentrierter Schwefelsäure, existiert also vermutlich in beiden Lösungen als neutrales Salz. Da jedoch das ihm zugehörige Carbinol in heißem Eisessig sich ebenfalls violett löst, ist dieser Schluß unsicher.

von E nur eine Erklärung, nämlich die der Salzbildung übrig. Da wir nun die Zusammensetzung des für die Salzbildung in Betracht kommenden Stoffes kennen, ist es leicht, die Natur des in der Lösung vorliegenden Salzes zu ermitteln, wenn sich nachweisen läßt, daß das Lösungsmittel — Eisessig — nicht an der Salzbildung beteiligt ist. Dies geht nun eindeutig daraus hervor, daß das dem Chlorid entsprechende Phenyl-anisyl-naphthyl-carbinol mit Eisessig keine Farbe gibt, also zur Salzbildung nicht basisch genug ist. Damit übereinstimmend wird Lösung E durch Zusatz von Alkaliacetat (in Eisessiglösung) augenblicklich entfärbt (die so entfärbte Lösung wird mit Chlorwasserstoff wieder rot). Hieraus geht klar hervor, daß das in Lösung E vorhandene Salz kein essigsaures, sondern nur ein salzsaures Salz sein kann. Da kein Überschuß an HCl vorhanden ist — verwandt wurde absoluter Eisessig, so daß keine Möglichkeit für durch Hydrolyse gebildeten freien Chlorwasserstoff gegeben war, auch sind die Erscheinungen in sicher wasserfreiem Acetanhydrid ganz die gleichen —, muß Lösung E also ein neutrales Salz enthalten, ihre rote Farbe also durch letzteres verursacht sein. Dieses einsäurige, neutrale Salz kann nur das Phenyl-anisyl-naphthyl-methyliumchlorid sein, ein Isomeres des farblosen Phenyl-anisyl-naphthyl-chlormethans, aus welchem es durch Funktionswechsel des Chloratoms dadurch entsteht, daß dieses aus dem nichtionoiden in den ionoiden Zustand übergeht. Daß dieser Funktionswechsel in Eisessig vor sich geht, nicht aber in Benzol oder Äther, steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß Eisessig stärker dissoziierend wirkt als Benzol oder Äther. Daher kann es auch nicht wundernehmen, daß das rote Salz nicht zu fassen ist. Es ist eben nur in der Lösung existenzfähig und geht bei Fällungsversuchen in das farblose Isomere über. Aus tief dunkelroten Lösungen isoliert man immer nur das farblose Chlorhydrin.[1]) Die Rotfärbung des Chlormethans be-

[1]) Es wurde versucht, einen indirekten Salznachweis durch kryoskopische Bestimmung des Mol.-Gewichts in Eisessig zu führen. Dabei wurde zwar das einfache, in Benzol beobachtete Mol.-Gewicht niemals erreicht, die gefundenen Werte hielten sich jedoch zumeist noch unter der für den Salzzustand theoretisch erforderlichen Hälfte und waren außerdem nicht konstant.

schränkt sich nicht auf Eisessig oder Acetanhydrid als Lösungsmittel, sondern tritt auch auf in kaltem sym. Tetrachloräthan, Ameisensäure, Phenol u. a. Die Lösungsmittel sind also höchstens indirekt an der Farbe beteiligt. Jedenfalls kann von chinhydronartiger Komplexbildung keine Rede sein. Das dem Chlorid entsprechende Bromid zeigt ganz analoge Eigenschaften, nur scheint das Brom leichter in den ionoiden Zustand überzugehen. Jodide wurden noch nicht untersucht.

Nun scheint es der Fall zu sein, daß die den Anisylrest enthaltenden Carbinole weniger zur Bildung saurer Salze neigen, oder wenn sie dieselben doch bilden, durch überschüssige Säure weniger in ihrer Farbe beeinflußt werden. Es geht dies daraus hervor, daß die Farbe ihrer Lösungen in konzentrierten Säuren nicht wesentlich von derjenigen in verdünnteren oder schwächeren Säuren abweicht. Dies ist auch bei dem vorliegenden Phenyl-anisyl-naphthyl-carbinol der Fall, denn dieses löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit derselben tiefroten Farbe wie sein Chlorid in Eisessig. Dadurch wurde es wünschenswert, nach einem Carbinol Umschau zu halten, welches in der Farbe verschiedene neutrale und saure Salze bildet.[1])

Das Diphenyl-(α-naphthyl)chlormethan zeigt nun zweifellos Eigenschaften, die in den Rahmen der oben mitgeteilten Beobachtungen hineinpassen. Bei ihm läßt sich jedoch gerade die Farbe der neutralen Salze schlecht beobachten, aus Gründen, die später angegeben sind, so daß wir das von Schlenk[2]) und Schmidlin[3]) fast gleichzeitig beschriebene Phenyl-biphenyl-naphthyl-chlormethan bzw. sein Carbinol zur Untersuchung wählten.

---

[1]) Auch aus einem anderen Grunde war die Beseitigung der Methoxygruppen geboten. Da es nachgewiesen ist, daß diese Gruppe die Basizität erhöht, hat man für den Funktionswechsel des Halogens den basischen Sauerstoff verantwortlich gemacht, was in der bekannten Oxoniumformel zum Ausdruck kommt.

[2]) Ann. Chem. **394**, 178 (1912).

[3]) Ber. **45**, 3183 (1912).

Phenyl-biphenyl-naphthyl-chlormethan (XII),

XII.

Von diesem Produkt erwähnt Schlenk, daß es mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensiv dunkelviolette Färbung, mit geschmolzenem Phenol tiefviolette Färbung gebe. Schmidlin gibt an, daß sich das zugehörige Carbinol in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter, in dicker Schicht fast schwarzer Farbe löse, die nach einer Stunde die Nuance erheblich verändere.

Wenn man das Chlormethan mit Eisessig übergießt, bemerkt man keinerlei Farbe, obwohl dasselbe, wenn auch nur sehr schwer, in Lösung geht. Erhitzt man jedoch, so tritt eine deutliche Blauviolettfärbung auf (Lösung F), die beim Abkühlen wieder verschwindet. Erneutes Erhitzen bringt sie wieder hervor, Abkühlen beseitigt sie wieder und dies kann häufiger wiederholt werden. Die Farberscheinung tritt nicht ein nach Zusatz von Alkaliacetat zum Eisessig, wie denn auch das zugehörige Carbinol mit Eisessig auch in der Siedehitze keinerlei Blaufärbung zeigt.

Nach dem zu E Gesagten ergibt sich aus diesem Versuch, 1. daß das Phenyl-biphenyl-naphthyl-chlormethan in heißem Eisessig dissoziiert und in den ionoiden Salzzustand übergeht, und 2. daß die auftretende blauviolette Farbe diejenige des neutralen Salzes ist und ohne andere Mitwirkung des Eisessigs als diejenige eines Lösungsmittels zustande kommt.

Die folgenden beiden Tabellen zeigen, daß die blauviolette Farbe des Chlorids in heißem Eisessig und in Phenol, sowie diejenige des Carbinols in konzentrierter Schwefelsäure und in Trichloressigsäure analog sind. Da die Farbe des Chlorids bestimmt diejenige eines neutralen Salzes ist, müssen auch die Färbungen in Phenol, Schwefelsäure und Trichloressigsäure

auf der Bildung neutraler Salze beruhen. Chinhydronartige Komplexbildung erscheint auch hier ausgeschlossen.

Farberscheinungen des Phenyl-biphenyl-α-naphthylchlormethans in Eisessig und Phenol.

Eisessig (heiß)	Phenol + Eisessig (kalt)	Phenol (geschmolzen)
blauviolett	blauviolett	blauviolett
1. Band Max. ca. 595 μμ (schwach)	1. 595 μμ	1. 620 μμ
2. Band Max. ca. 495 μμ (stark)	2. 495 μμ	2. 495 μμ

Hieraus geht hervor, daß die blauviolette Farbe des Chlorids in heißem Eisessig derjenigen in mit Phenol versetztem Eisessig entspricht, das Phenol also an der Farbbildung unbeteiligt ist. Wenn ein Band in reinem Phenol nach Rot hin verschoben ist, so ist dies vermutlich auf eine stärkere Dissoziation, also quantitative Änderung zurückzuführen.[1])

Farberscheinungen des Phenyl-biphenyl-α-naphthylcarbinols in Schwefelsäure und Trichloressigsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure		Trichloressigsäure	
sofort	nach einiger Zeit	geschmolzen	mit Eisessig verdünnt
blauviolett	grünrot dichroitisch	blauviolett	blauviolett
1. 595 μμ		1. 620 μμ	1. 595 μμ
2. 495 μμ		2. 495 μμ	2. 495 μμ

Die blauviolette Farbe, die das Carbinol mit konzentrierter Schwefelsäure sofort liefert, entspricht also derjenigen mit Trichloressigsäure in Eisessigverdünnung, sowie derjenigen mit Phenol in kaltem und derjenigen des Chlorids in heißem Eisessig. Wie in schmelzendem Phenol ist auch in schmelzender Trichloressigsäure das eine Band nach Rot verschoben, ohne daß die Nuance der Farbe sich für das unbewaffnete Auge wesentlich vertieft.

[1]) Die angeführten Absorptionsmaxima sind lediglich zu Vergleichszwecken mit einem gewöhnlichen Handspektroskop ermittelt.

Verhalten des Phenyl-biphenyl-α-naphthyl-carbinols gegen konzentrierte Schwefelsäure verschiedener Stärke.

50 prozent. Schwefelsäure löst blauviolett	(nur langsam und unvollständig).
70 prozent. Schwefelsäure löst blauviolett	die Farbe ist nach 12 Stunden unverändert und bleibt noch tagelang.
Schwefelsäure-Monohydrat löst blauviolett	die Farbe ändert sich in $1^1/_2$ Stdn. nach grünrotem Dichroismus.
Konzentrierte Schwefelsäure mit 15% SO_3 löst blauviolett	die Farbe ist nach 30 Minuten grünrot
Konzentrierte Schwefelsäure mit 60% SO_3 löst sofort rot	(wie mit Schwefelsäure u. Salpeter unter Oxydation und Sulfurierung).

Gießt man die violette Lösung in Wasser, so fällt das Carbinol farblos aus. Dasselbe ist der Fall beim Eingießen der grünroten Lösung in viel Wasser, hierbei bemerkt man eine bald verschwindende Blauviolettfärbung, welche bestehen bleibt, wenn die Konzentration der Schwefelsäure in Wasser größer geworden ist. Es kann also das grünrote Sulfat wieder in das blauviolette verwandelt werden. Läßt man die grünrote Lösung einen Tag stehen und gießt dann in Wasser, so sind die Erscheinungen die gleichen. Es zeigt sich jedoch, daß ein kleiner Teil des Carbinols, jedenfalls infolge von Sulfurierung, in Wasser gelöst bleibt. Die wäßrige Lösung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt eine braunrote Färbung. Läßt man dementsprechend die grünrote Lösung längere Zeit stehen, so ändert sich die Farbe in Rotbraun, beim Eingießen in Wasser fällt alsdann nichts mehr aus, woraus auf vollständige Sulfurierung geschlossen werden muß.

Die Nuancenänderung, welche Schmidlin beobachtet hat, beruht also zunächst auf der Bildung eines sauren Salzes, denn jener ausgeprägte Dichroismus — durchfallend rot, auffallend grün — ist den Lösungen aller den α-Naphthylrest enthaltenden Triarylcarbinole in konzentrierter Schwefelsäure eigentümlich.

Daß die blauviolette Farbe, welche das Chlormethan beim Erhitzen in heißem Eisessig liefert, bestimmt nicht auf der Bildung eines sauren Salzes beruht, geht einwandfrei daraus hervor, daß Einleiten von HCl in die farblose, kalte Eisessig-

lösung zunächst keine Farbe erzeugt; erst wenn ein großer Überschuß an HCl vorhanden ist, tritt blauviolette Farbe auf, die derjenigen des neutralen Salzes entspricht (schwaches Band bei Max. 595, starkes bei 495 $\mu\mu$). Erst durch hochkonzentrierten Eisessig–Chlorwasserstoff wird also in der Kälte die Ionisation eingeleitet. Wir dürfen annehmen, daß dies unter Bildung eines negativen Komplexes Cl, HCl vor sich geht, ebenso wie mit Zinntetrachlorid zunächst ein blauviolettes Doppelsalz entsteht. Durch den Überschuß an Säure findet also zunächst keine Beeinflussung des positiven Ions statt, erst nach einigem Stehen, wenn an Stelle der blauvioletten tiefen Farbe ein grünlicher Ton getreten ist, hat dies vermutlich stattgefunden. Die experimentelle Beobachtung wird hier durch Nebenherlaufen der Zersetzungserscheinungen behindert.

Obwohl nicht der geringste Zweifel darüber besteht, daß die violette Farbe auf Salzbildung, und zwar zunächst der neutralen Salze beruht, haben wir das dem Chlorid zugrunde liegende Carbinol der Einwirkung einer ganzen Reihe von Säuren unterworfen und die dabei auftretenden Farberscheinungen notiert (vgl. Tabelle S. 288).

Aus der folgenden Tabelle ergibt sich, daß die auftretende Farbe stets blauviolett ist, und daß sie eine Funktion der Säurestärke darstellt, denn sie tritt nur mit den stärkeren Säuren bereits in der Kälte, mit schwächeren erst beim Erwärmen, mit ganz schwachen überhaupt nicht ein. Mit Essigsäure z. B. zeigt das Carbinol auch beim Kochen keinerlei Farberscheinung. Monochloressigsäure erzeugt in der Kälte keine Farbe, beim Erwärmen tritt sie jedoch mit aller Intensität ein, um beim Abkühlen wieder zurückzugehen. Trichloressigsäure hingegen färbt schon bei gewöhnlicher Temperatur intensiv. Die Farbe geht beim Abkühlen stark zurück, verschwindet aber nicht vollständig. Farbwechsel in grünrotem Dichroismus zeigt sich in Trichloressigsäure nicht.

Das dem Chlorid entsprechende Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan erweist sich als bedeutend leichter dissoziierbar, denn es liefert bereits in kaltem Essigsäureanhydrid intensiv blauviolette Farbe.

Wie die Salzbildung mit organischen Säuren verläuft, ob unter Wasseraustritt und Bildung eines im dissoziierten Zu-

Übersicht der Farberscheinungen, welche Phenyl-biphenyl-α-naphthylcarbinol mit Säuren verschiedener Stärke zeigt.

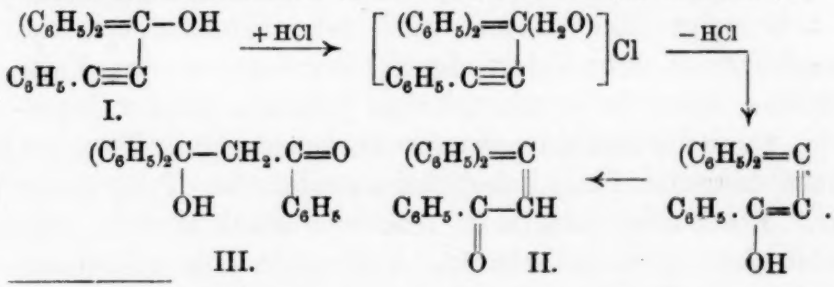
Eintretende Blauviolettfärbung ist mit +, Indifferenz mit − bezeichnet.

	Konstante [1])	Kälte	Wärme [2])
Trichloressigsäure . . .	(121) 0,3	+	+
Monochloressigsäure . .	0,155	−	+
Salicylsäure	0,102	−	+
Ameisensäure	0,0214	− [3])	+ [3])
Glykolsäure	0,0152	−	+
Mandelsäure	0,0117	−	+ [4])
Bernsteinsäure	0,00665	−	+ [5])
Benzoesäure	0,006	−	−
Phenylessigsäure . . .	0,00556	−	−
Zimtsäure	0,00355	−	−
Essigsäure	0,0018	−	−

Negativ sind ferner: Buttersäure, Isobuttersäure, Propionsäure, während β-Chlorpropionsäure in der Hitze violett, in der Kälte farblos löst.

stande farbigen, im undissoziierten farblosen Esters, oder unter Aquosalzbildung — diese Frage konnte noch nicht experimentell untersucht werden.

Durch Aquosalzbildung und nachherige Hydrolyse läßt sich beispielsweise der sonst unverständliche Übergang des Nefschen [Phenyl-äthinyl]-diphenylcarbinols (I) in Phenylchalkon (II) erklären [6]):



[1]) W. Ostwald, Z. phys. Chem. 3, 170 (1889).

[2]) Die Farbe tritt bei verschiedenen Säuren bei verschieden hohen Temperaturen ein und verschwindet bei zu hohem Erhitzen leicht infolge von Zersetzung des Carbinols.

[3]) Geht in der Kälte nicht mehr ganz zurück.

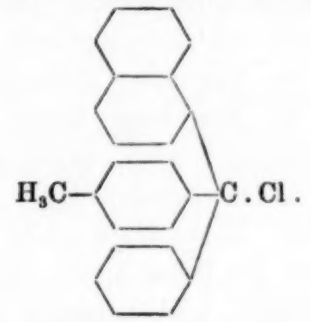
[4]) Beim Schmelzpunkt der Säure.

[5]) Beim Schmelzpunkt der Säure vorübergehend.

[6]) K. H. Meyer u. K. Schuster, Ber. 55, 819 (1922).

Eine Rückwanderung des Hydroxyls an das mit zwei Phenylresten verknüpfte C-Atom ist unwahrscheinlich, da eine Wasseraddition an Phenylchalkon (II) unter Bildung des β-Oxy-β-phenylpropiophenons (III) bisher nicht beobachtet worden ist.[1])

Phenyl-tolyl-naphthyl-chlormethan,

XIII. 

Die erwünschte Beseitigung des Sauerstoffs im Phenyl-anisyl-naphthyl-chlormethan erreicht man auch durch Herstellung des Phenyl-p-tolyl-α-naphthyl-chlormethans. Diese Verbindung ist farblos, löst sich auch farblos in Benzol, Äther usw. Leitet man in ihre ätherische Lösung Chlorwasserstoff ein, so tritt jener bekannte grünrote Dichroismus auf, den das Chlorid bzw. sein Carbinol mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls zeigen — die Farbe der sauren Salze. Im Gegensatz zur entsprechenden Anisylverbindung zeigt die Lösung in kaltem Eisessig keinerlei Farberscheinung und auch in der Hitze bot der auftretende grünlichgelbe Farbton, der in der Kälte zurückgeht, zwar einen gewissen Anhaltspunkt, aber keinen genügend deutlichen Beweis für die Salzbildung. Wir sahen uns daher nach anderen Lösungsmitteln um und fanden bei folgenden in der Kälte farblose Lösung, in der Hitze permanganatartige Violettfärbung, die in der Kälte wieder verschwand: Sym. Tetrachloräthan, Acetanhydrid, Naphthalin, Malonester, Chlor- und Brombenzol, Nitrobenzol.

Besonders schön und anhaltend kann der Farbwechsel in

[1]) Vorländer, Ber. **50**, 1136 (1923); W. Dilthey u. Last, Ber. **37**, 2641, 3775 (1904) und dies. Journ. [2] **94**, 49 (1916). Das von K. H. Meyer und Schuster vergebens gesuchte, durch Phenylreste vollständig substituierte Styrylcarbinol liegt vielleicht in dem l. c. beschriebenen Einwirkungsprodukt von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylmalonester vor, welches sich in konz. Schwefelsäure bordeauxrot löst.

Chlorbenzol beobachtet werden. Während in den übrigen genannten Lösungsmitteln die Erscheinung mehr oder weniger scharf ist und rascher abnimmt, kann in Chlorbenzol das Auftreten von Violett in der Hitze und das Verschwinden der Farbe beim Abkühlen dutzende Male wiederholt werden, ohne an Intensität wesentlich einzubüßen. Unendlich oft allerdings kann das Experiment nicht wiederholt werden. Schon sehr bald nach Beginn des Versuches bemerkt man, daß die anfangs vorhandene, für das Auge totale Farblosigkeit in der Kälte nicht mehr erreicht wird, sondern einem von Versuch zu Versuch intensiver werdenden Gelb Platz macht. Wenn nach längerem Kochen dieses Gelb nicht mehr in Violett übergeht, sondern auch in der Hitze bleibt, dann ist die angewandte Substanzmenge erschöpft und keinerlei Chlorid mehr in der Lösung vorhanden.

Es ist leicht festzustellen, daß diese Erschöpfung mit bedingt ist durch Abgabe von Chlorwasserstoff, der beim Kochen in Chlorbenzol entweicht. Daß das Chlorbenzol selbst mit der Farberscheinung nichts zu tun hat, geht wohl zur Genüge daraus hervor, daß eine ganze Reihe anderer Lösungsmittel, wie oben erwähnt, die Erscheinung auch zeigen. Wenn aber der Vorgang in Chlorbenzol so sehr deutlich ist, so braucht dies nicht zu dem Schluß zu führen, daß dieses Lösungsmittel allen anderen an dissoziierender Kraft überlegen sei, es scheint vielmehr der salzartige Zustand in Eisessig, Acetanhydrid usw. einer schnelleren Veränderung anheimzufallen, als in dem weitgehend indifferenten Chlorbenzol. An diesem Beispiel sei besonders darauf verwiesen, daß die Herausdrängung des Halogens in die ionoide Sphäre durch Temperaturerhöhung begünstigt wird.

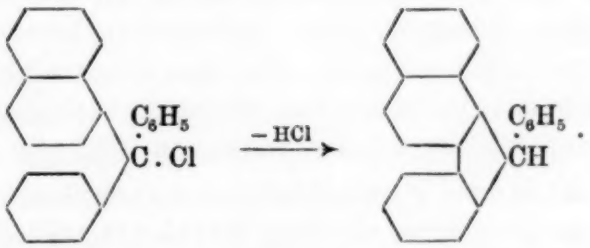
Die Siedetemperatur des Chlorbenzols (132°) scheint hierfür ein Optimum darzustellen, bei welchem der salzartige Zustand noch relativ stabil ist. Es ist klar, daß ein Halogen in der zweiten Sphäre reaktionsfähiger sein muß als ein direkt gebundenes, und daß diese Reaktionsfähigkeit durch Temperaturerhöhung gesteigert werden muß. So erklärt es sich, weshalb bei höherem Erhitzen (in Naphthalin z. B.) die Erscheinung undeutlicher wird.

Um es nun wahrscheinlich zu machen, daß das Auftreten

von Farbe in der Hitze wirklich nur auf einem Funktionswechsel des Halogens beruhen kann, ist alles auszuschließen, was diesen Schluß beeinträchtigen könnte. Folgende Fragen waren daher zu beantworten.

1. Ist die in der Hitze auftretende HCl-Abspaltung und die Chrysofluorenbildung für die Farberscheinung hindernd oder fördernd?

Wie aus dieser Arbeit hervorgeht, ist das Erhitzen mancher Triarylchlormethane von Halogenwasserstoffentwicklung begleitet. Eine von uns versuchte Molekulargewichtsbestimmung des Diphenylnaphthylchlormethans in siedendem Chlorbenzol scheiterte daran, daß sich der Apparat alsbald mit HCl-Dämpfen füllte. Die Aufarbeitung der Chlorbenzollösung nach beendeter HCl-Entwicklung förderte nun ein chlorfreies, farbloses Produkt zutage, welches sich als identisch erwies mit dem von F. Ullmann und A. Mourawiew[1]) aus dem entsprechenden Carbinol durch Erhitzen mit Anilin erhaltenen Phenylchrysofluoren, also nach folgendem Schema, entstanden war:

XIV. 

Dadurch wurde nun sofort klar, weshalb dieses Chlorid, sowie manches andere, die gewünschte Farberscheinung nicht oder nur undeutlich zeigen konnte, denn einmal bedeutet diese Reaktion eine Zerstörung des Ausgangsmaterials und zweitens muß, wenn ein gewisser Überschuß an Chlorwasserstoff in der Lösung vorhanden ist, die Farbe des sauren Salzes entstehen. Es erschien also doch notwendig, den direkten Nachweis zu führen, daß das Auftreten jener tiefen Farbe (die als diejenige des einsäurigen Salzes betrachtet wird) nichts mit der Chlorwasserstoffabspaltung zu tun hat.[2]) Dies gelang dadurch, daß

[1]) Ber. 38, 2213 (1905).
[2]) Vgl. den experimentellen Teil.

wir die Geschwindigkeit der HX-Abspaltung messend verfolgten und dabei feststellten, daß dieselbe im umgekehrten Verhältnis zur Farberscheinung steht. Je intensiver und haltbarer die Farbe auftritt, desto geringer ist die Quantität des beim Erhitzen abgespaltenen Halogenwasserstoffs, desto geringer auch die Ausbeute an Fluorenderivat, welche der Menge abgespaltenen Halogenwasserstoffs proportional ist, wenn keine dehydrierenden Stoffe zugegen sind. Das dem obigen Chlorid entsprechende Bromid[1]) zeigte beim Erhitzen in Chlorbenzol länger anhaltende Farbe, nach 8 stündigem Kochen in Chlorbenzol hatte es jedoch erst 48% seines Bromwasserstoffs abgegeben, während das Chlorid schon nach 4 Stunden 70% HCl verloren hatte. Das Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan, welches schon in kaltem Eisessig intensiv dunkelrot ist, hatte nach 12 stündigem Kochen in Chlorbenzol erst 25% seiner Salzsäure abgegeben, während sein Bromid nach $10^1/_2$ Stunden überhaupt keine nachweisbare Menge Bromwasserstoff verloren hatte. Bromide zeigen demnach den Chloriden gegenüber geringere Tendenz zur Halogenwasserstoffabspaltung, aber größere zum Übergang in den Salzzustand.

Aus dem Gesagten geht einwandfrei hervor, daß die Halogenwasserstoffabspaltung, die zur Fluorenbildung führt, ein innerhalb des undissoziierten Moleküls verlaufender Prozeß und nicht von vorhergehender Ionisation abhängig ist.

2. Steht die im Phenyl-tolyl-naphthyl-chlormethan vorhandene Asymmetrie des Moleküls mit dem Farbauftreten in Beziehung?

Diese Frage erledigt sich dadurch, daß das von uns dargestellte Ditolylnaphtylchlormethan die Erscheinungen in Chlorbenzol auch zeigt.

3. Wie weit lassen sich die vorhandenen aromatischen Kerne durch andere ersetzen?

Da das nach Gomberg[2]) dargestellte Tritolylchlormethan sich in heißem Chlorbenzol schmutzig violett färbt und beim

---

[1]) Daß Bromide leichter elektrolytisch dissoziieren als Chloride zeigten Gomberg, Ber. **35**, 2405 (1902); Walden, Z. phys. Chem. **43**, 454 (1903); Straus u. Dützmann, dies. Journ. [2] **103**, 4 (1922) u. a.

[2]) Ber. **37**, 1627 (1904).

Abkühlen wieder farblos wird, also, wenn auch weniger schön und anhaltend, so doch deutlich analoge Eigenschaften aufweist, so ist erwiesen, daß weder der Naphthalinkern, noch auch der Biphenylrest, den wir im Tolyl-biphenyl-naphthylchlormethan einführten, für das Farbigwerden notwendig sind, wenn sie auch die Beobachtung sehr erleichtern. Nur der Tolylrest hat sich bisher nicht ersetzen lassen, doch ist es unwahrscheinlich, daß er zum Zustandekommen der Farbe notwendig ist, denn das Phenyl-(2,5-dimethylphenyl)-naphthylchlormethan, welches allerdings keine CH_3-Gruppe in p-Stellung hat, zeigt keine Dunkelfärbung in heißem Chlorbenzol. Die Frage, ob ein p-ständiges Methyl mit der Farbe zusammenhängt, ist aber noch offen.

Hiermit glaube ich gezeigt zu haben, daß die farblosen Triarylhalogenmethane in farbige Isomere übergehen können, ohne daß bei diesem Farbwechsel die Bildung negativer Komplexe angenommen werden kann. Die Komplexbildung erscheint daher nicht mehr als eine notwendige Forderung, sondern lediglich als ein Hilfsmittel zum Übergang in den salzartigen und damit farbigen Zustand. Die auf diese Weise entstehende, je nach Art der vorhandenen aromatischen Reste von Rotorange bis Violettblau sich erstreckende Farbe der einsäurigen Salze ist manchmal nicht oder nur unwesentlich von derjenigen der sauren Salze und der Doppelsalze verschieden, und zwar anscheinend um so häufiger, je basischer das salzbildende Carbinol ist. In manchen Fällen unterscheidet sie sich jedoch von derjenigen der sauren Salze, und zwar dann stets vertieft.

Diese tieffarbigen, einsäurigen Salze nun betrachte ich als die eigentlichen Chromogene der Triphenylmethanfarbstoffsalze. Sie sind zugleich die Ursache der den letzteren eigentümlichen tiefen Farbtöne, die bisher der als ganz bedeutend angenommenen Wirkung der Auxochrome zugeschrieben wurden. Sie entstehen aus den farblosen, nichtionoiden Halogenmethanen durch Funktionswechsel des Halogens, welches darin besteht, daß dieses halogenhydrinartig gebundene Halogen in den ionoiden Zustand übergeht. Mit anderen Worten: das unipolare farblose Gebilde geht in ein tieffarbiges dipolares über.

Da man nicht bestimmen kann, wohin das Halogen wandert,

ist es am einfachsten, diesen Vorgang durch die Wernersche Formel zum Ausdruck zu bringen[1]):

XV. $R_3CX \longrightarrow [R_3C]X$.

Schon A. Baeyer[2]) hat im Jahre 1905 erkannt, daß der Ionisierungsvorgang mit optischem Effekt vorhanden sei. Er hat die ionoide Bindung mit jenem Zickzackstrich zum Ausdruck gebracht, der sich, was die Art der Bindung betrifft, zwar erheblich von der Wernerschen Formel unterscheidet, indem er noch eine Verbindung zwischen dem Halogen und dem Zentral-C-Atom bestehen läßt; grundsätzlich wären aber die hier gegebenen Vorstellungen von den Baeyerschen nicht so sehr verschieden, hätte nicht A. Baeyer diese Zickzackbindung auch auf homöopolare Gebilde, wie Fuchsin, übertragen.

Da nun aber die Halogenatome, wenn sie aus dem nichtionoiden in den ionoiden Zustand übergehen, selbst nicht direkt an dem Auftreten der Farbe beteiligt sein können, so muß diese Farbe dem gleichzeitig entstehenden organischen Kation eigentümlich sein. Es müssen also die Triarylmethyliumionen, zum Unterschied vom Triarylmethylradikal, die eigentlichen Chromogene der Triarylmethanfarbstoffsalze sein.

Man könnte hier den Einwand machen, daß dieses Triarylmethyliumion in den sauren Salzen ebensogut vorhanden sei, wie in den neutralen, die Vorstellung als nichts Neues enthalte. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit kann das freie Triarylcarboniumion jedoch nur in den tieffarbigen, einsäurigen Salzen vorhanden sein und muß in den mehrsäurigen, hellerfarbigen Salzen modifiziert sein. Wie diese Veränderung vonstatten geht, kann man sich ganz gut vorstellen, wenn man mit A. Werner[3]) daran festhält, daß der Kohlenstoff die mit der Valenzzahl zusammenfallende Koordinationszahl „Vier" besitzt und nur dann koordinativ abgesättigt ist, wenn diese Zahl

---

[1]) Die Kehrmann-Gombergsche Chinocarboniumformel enthält kein ionoid gebundenes Halogen.

[2]) Ber. **38**, 569 (1905).

[3]) Vgl. dagegen A. Hantzsch, Ber. **54**, 2627 (1921); ferner W. Dilthey, Ber. **55**, 1278 (1922); auf die hier wie dort angeführte Literatur sei ausdrücklich verwiesen.

erreicht ist. Durch die Wanderung des Halogenatoms der Halogenmethane aus der ersten Koordinationszone in die zweite ionoide Zone wird nun eine Koordinationsstelle am Kohlenstoff frei, es entsteht eine Lücke, die man als die Ursache der Farbe betrachten kann. Eine Ausfüllung dieser Lücke durch Pyridin (XVI) oder Ammoniak (XVII) führt zur Farblosigkeit.

XVI. $[R_3CPy]X$; XVII. $[R_3CNH_3]X$.

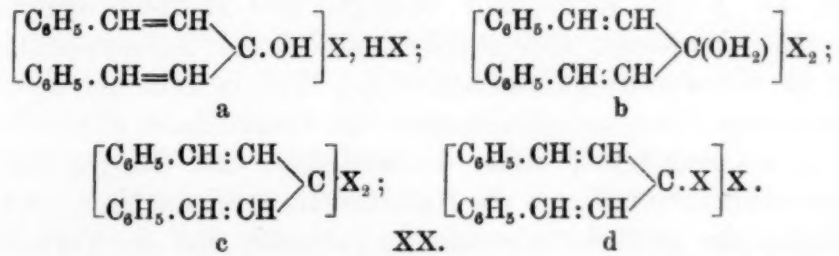
Durch Säuren oder Metallhalogenide wird die Absorption zwar oft entschieden nach Violett hin verschoben, bleibt aber häufig noch im sichtbaren Teil des Spektrums (XVIII).

XVIII. $[R_3CHX]X$; $[R_3CH]X_2$; $[R_3CMeX_n]X$; $[R_3COH_2]X$.
a b c d

Ein besonderes Studium verdient die Wirkung von Hydratwasser, die sehr oft, wie die von überschüssiger Säure, hypsochrom ist (Formel XVIII d).[1])

XIX. $[R_3C]X, HX$; $[R_3C]X, MeX_n$.
a b

In solchen Fällen[2]), in welchen überschüssige Säure oder Metallhalogenid keine optische oder bathochrome Wirkung hat, wird man den Addenden nach Formel XIX schreiben. Dies wird bei der Additionshalochromie der ungesättigten aromatischen Ketone zur Regel (XX).



XX.

Je nach ihrem Wassergehalt, je nachdem wir viel negative Reste[3]) als Ionen abdissoziieren, wird man sich der Formeln XX b oder d bedienen; immer aber bleibt die Farbursache im wesent-

[1]) Vgl. z. B. das wasserhaltige und wasserfreie Perchlorat des Triphenylcarbinols von K. A. Hofmann u. Kermreuther, Ber. **42**, 4861 (1909).

[2]) Hierauf macht neuerdings Skraup aufmerksam, a. a. O.

[3]) Fr. Straus u. Dützmann, dies. Journ. [2] **103**, 1 (1921); A. Hantzsch, Ber. **55**, 955 (1922).

lichen mit dem durch heteropolare Bindung koordinativ ungesättigten C-Atom verbunden. Auf die Möglichkeit der Herausbildung eines koordinativ zweifach ungesättigten C-Atoms sei nur kurz verwiesen.

Die Halochromie der Phenyläthinylcarbinole von K. Hess, W. Weltzien und Mitarbeitern[1]) beruht auf demselben Prinzip, wie diejenige des Isobutylalkohols, wenn sie sich bestätigt, und wenn Skraup und Freundlich[2]) in manchen Halochromieerscheinungen eine Äthylenreaktion sehen, so ist dies in allen Fällen möglich, in denen sich durch Ionisierung ein koordinativ ungesättigtes heteropolares C-Atom bildet.[3])

Gegenüber den Ausführungen von Lifschitz[4]) sei 1. betont, daß es in erster Linie darauf ankommt, allen Salzen auch eine Salzformel zuzuweisen. Die Chinocarboniumformel käme auch dann nicht in Betracht, wenn es gelänge, farbige Chinolide zu erhalten, eben weil in ihr die Salznatur nicht zum Ausdruck gelangt. 2. Es unterliegt für Chemiker keinem Zweifel, daß die chemische Lücke des Carboniumsystems am Zentral-C-Atom zu suchen ist, denn dorthin geht das Hydroxyl bei der Hydrolyse, das H-Atom bei der Reduktion. Da damit in die Augen fallende Farberscheinungen plötzlich aufhören, ist in Übereinstimmung mit P. Pfeiffer angenommen, daß diese Lücke nicht allein chemische Reaktionsfähigkeit, sondern auch die Farbe vorwiegend bedingt, also Hauptchromophor ist. Die Annahme, daß am Zentral-C-Atom Aufnahmefähigkeit für Säuremoleküle vorhanden ist, liegt ja auch der Kehrmannschen Chinocarboniumformel der sauren Salze zugrunde.[5])

Die Übertragung dieser Vorstellungen auf die Diphenylmethanfarbstoffe bzw. auf die Halochromie ihrer Carbinole (XXI) erläutert die vielfach befremdende Tatsache, daß die Farbtiefe

---

[1]) Ann. Chem. **433**, 247 (1923). Auf die hier verzeichnete Literatur sei ausdrücklich verwiesen.

[2]) Ann. Chem. **431**, 243 (1923). Auf die hier verzeichnete Literatur sei ausdrücklich verwiesen.

[3]) Unter homöopolaren und unipolaren Verbindungen seien solche verstanden, welche Molekülgitter, unter heteropolaren, dipolaren usw. solche, welche Ionengitter bilden. Vgl. auch Z. angew. Chem. **37**, 313 (1924).

[4]) Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas **43**, No. 9/10 (1924).

[5]) Ber. **51**, 468 (1918); vgl. auch A. Hantzsch, Ber. **54**, 2627 (1921).

dieser Reihe oft nicht hinter derjenigen der Triphenylmethanreihe zurücksteht[1]), ja sie mitunter noch übertrifft. Die koordi-

$\left[(C_6H_5)_2\overset{H}{C}\right]X$; XXI. $[C_6H_5-CH_2]Na$; XXII. $[(C_6H_5)_3\equiv C]Na$. XXIII.

native Lücke ist hier zum mindesten nicht kleiner als in den Triarylcarboniumsalzen. Gegenüber dem Einwand, daß alsdann Benzylalkohol starke Halochromie zeigen müßte, sei wieder betont, daß letztere immer abhängig bleibt von der Fähigkeit zur Salzbildung. Im tieffarbigen Benzylnatrium (XXII) erkennen wir aber die Gültigkeit der oben angeführten Regel, wenn auch das Vorzeichen des Carboniumions negativ geworden ist.

Besonders klar und einleuchtend bei dem Schlenkschen Triphenylmethylnatrium (XXIII). Hier wirken zwei homöopolare Verbindungen, Triphenylmethyl und Alkalimetall, in ionogenem, d. i. ionenerzeugendem Sinne aufeinander ein und bilden ein heteropolares, ionoides Produkt unter erheblichem bathochromen Effekt, denn Triphenylmethyl ist gelb, die Natriumverbindung jedoch braunrot. Die Farbe des freien Triphenylcarboniumions wird man daher wohl als braunrot bezeichnen dürfen. Dasselbe liegt wahrscheinlich in den braunen Lösungen des Triphenylchlormethans im Phenol vor, während die gelben Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure ein modifiziertes Ion enthalten.[2])

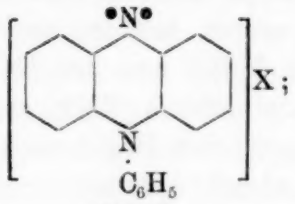
Schon anläßlich meiner ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand habe ich die Notwendigkeit der Übertragung der Salzformel auf die Farbstoffe der Azine, Oxazine, Thiazine usw. betont und es unterliegt heute — nach vier Jahren — gewiß keinem Zweifel mehr, daß wir z. B. ein Phenylphenazoniumsalz (XXIV) nach der Wernerschen Art formulieren müssen. Es fragt sich nur, ob auch das Auftreten der Farbe in analoger Weise durch koordinative Lücke[3]) des Stickstoffs eine Erklärung finden kann. 1. Die Bildung eines Ammoniumions

[1]) Ein solches auffälliges Beispiel liegt auch vor in den Di- und Trichinolylmethanderivaten von G. Scheibe, Ber. 53, 2064 (1920) und 54, 786 (1921).

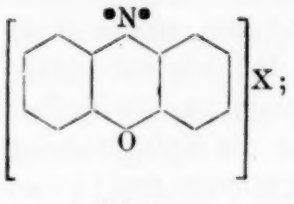
[2]) Mit Halogenen wird Triphenylmethyl farblos, weil ein unipolarer, Tetramethyldiaminotriphenylmethyl hingegen farbig, weil ein dipolarer Körper entsteht.

[3]) Die koordinativen Lücken sind durch dicke Punkte angezeigt.

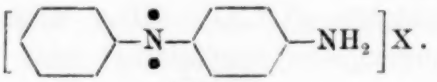
ist bekanntlich nicht von wesentlichem optischen Effekt begleitet, ja, es werden optische Wirkungen der NH_2-Gruppe durch Ammoniumsalzbildung zurückgedrängt. Wir wollen dies einmal darauf zurückführen, daß durch die Salzbildung die koordinative Absättigung des N-Atoms (Stickstoff hat die Koordinationszahl „Vier") vollständig wird.



XXIV.



XXV.



XXVI.

2. Findet die Salzbildung in der Art statt, daß die koordinative Absättigung nicht erreicht wird — Salzbildung an der Iminogruppe —, so werden zwei Momente für die optischen Effekte maßgebend: a) der entstehende heteropolare (ionoide) Zustand; mit demselben sind bathochrome Wirkungen verbunden und b) die hypsochrom wirkende, weitergehende koordinative Absättigung.

3. Werden an einem Stickstoffatom zwei Koordinationsstellen frei, so tritt in den meisten Fällen sprunghaft Farbe auf. Phenazonium–Oxazonium- (XXV), Thiazonium-, Indaminsalze (XXVI) usw. sind Beispiele hierfür.

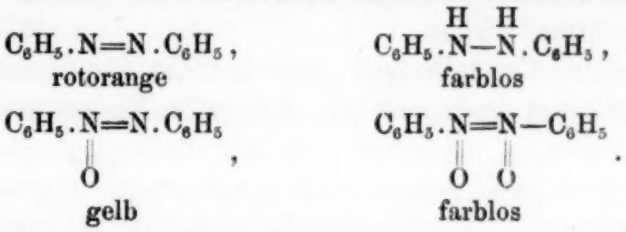
Daß ein koordinativ doppelt ungesättigtes N-Atom starke chromophore Eigenschaften hat, gilt nicht allein für heteropolare Gebilde, von denen hier haupsächlich die Rede ist, sondern bestätigt sich auch bei nicht ionoiden Substanzen, wie Nitrosobenzol, Azobenzol, Diphenylstickstoff. Wird die koordinative Absättigung des N-Atoms erhöht, so geht die Farbe zurück, ganz gleich wie dies geschieht, ob z. B. durch Oxydation oder Reduktion:

C_6H_5NO grün — $C_6H_5NO_2$ farblos

$C_6H_5N.OH$ farblos.
H

Das tieffarbige Azobenzol wird sowohl durch Reduktion als auch durch Oxydation farblos, obwohl wir es im Azoxybenzol und Azdioxybenzol mit mehreren doppelten Bindungen zu tun haben. Azdioxybenzol

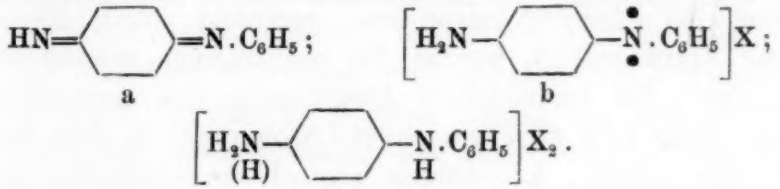
ist nichts anderes als dimeres Nitrosobenzol, beide stehen zueinander in demselben Verhältnis wie Triphenylmethyl- zum Hexaphenyläthan.



rotorange — farblos — gelb — farblos

Betrachten wir unter den angegebenen Gesichtspunkten einige Beispiele.

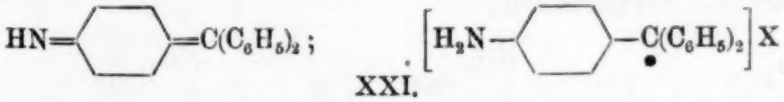
Nach F. Kehrmann[1]) soll es als Gesetzmäßigkeit gelten, daß Salzbildung an der Iminogruppe stets bathochrom wirkt, wenn der ungesättigte Zustand erhalten bleibt. Infolge von Ausnahmen, z. B. bei der Salzbildung des Phenylchinondimins (XXa), auf welche Piccard[2]) hinweist, hat er diesen Satz einschränken müssen. Formulieren wir nun das einsäurige Salz nach XXb, so ist seine Farbe bedingt durch ein koordinativ doppelt ungesättigtes, heteropolares N-Atom. Ein zweites Molekül Säure (XXc) wird hypsochrom wirken müssen, da die koordinative Absättigung des Stickstoffs steigt. (Ein hypsochromer Effekt wird übrigens auch zu erwarten sein, wenn die Salzbildung bei c an der Aminogruppe erfolgen sollte.)[3])



a — b — c

XX.

Salzbildung und mit ihr verbundene Farberscheinungen verlaufen hier ganz analog denen beim Fuchsonimin (XXI), nur



XXI.

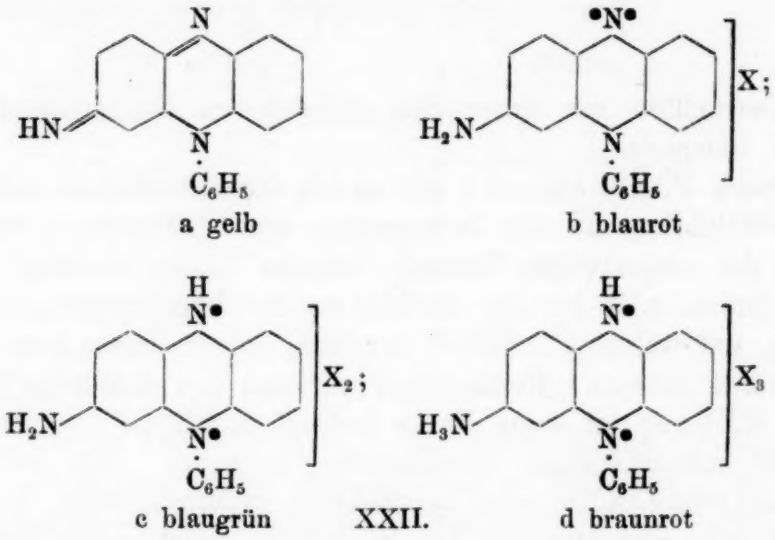
mit dem Unterschied, daß hier ein koordinativ einfach ungesättigtes heteropolares C-Atom die Rolle des koordinativ

[1]) Helv. 7, 965 (1924). [2]) Helv. 7, 789 (1924).

[3]) Bei der Salzbildung des Aminonaphthochinonimins, Kehrmann, Helv. 7, 1058, kann das H-Atom der Säure auch an den Sauerstoff treten. Anm. bei der Korr.

doppelt ungesättigten N-Atoms in den Phenylchinonimoniumsalzen spielt. Überschüssige Säuremoleküle können auch hier nur hypsochrom wirken.

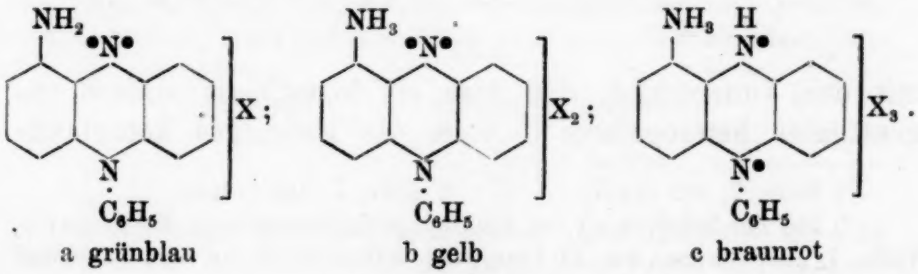
Daß diese Vorstellungen auch auf die Azoniumsalze übertragbar sind, sei kurz gezeigt. Das gelbe Aposafranin (XXIIa)



XXII.

(nichtionoid) liefert ein rotes, einsäuriges Salz b, dessen rote Farbe auf dem koordinativ doppelt ungesättigten heteropolaren N-Atom des Phenylphenazoniums, verstärkt durch die auxochrome Amidogruppe, beruht, im zweisäurigen grünen Salz c wird zwar die koordinative Absättigung des Azinstickstoffs größer, dafür tritt aber ein neues Chromophor in dem heteropolar gewordenen, koordinativ einfach ungesättigten phenylierten N-Atom auf. Die koordinative Absättigung des Auxochroms bewirkt den Farbrückgang im dreisäurigen Salz d.

Danach sind die Farben der folgenden Salzreihen ohne Kommentar verständlich:

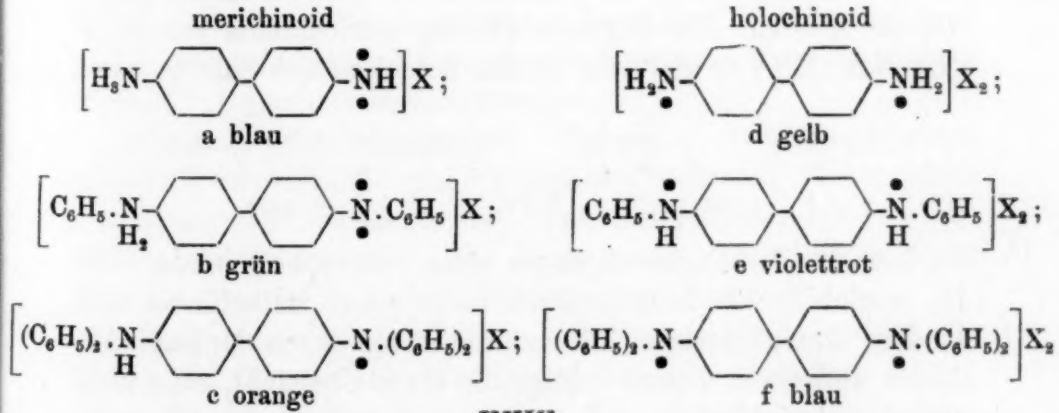


XXIII.

In der Orthoreihe wird also durch das zweite Säuremolekül b durch Ausschaltung des Auxochroms Farbaufhellung herbeigeführt.

Die Annahme, daß ein mit drei Arylresten verbundenes N-Atom in heteropolaren Zustand übergehen kann, scheint in Widerspruch zu stehen mit der Tatsache, daß Triarylamine mit Säuren nur sehr schwer Salze mehr geben. Wir müssen daher annehmen, daß das Wasserstoffatom einer Säure nicht mehr in der Lage ist, die Konfiguration eines Triarylstickstoffs so zu modifizieren, daß ein Eindringen in die erste Koordinationszone und damit Salzbildung möglich ist. Dieser salzartige Zustand kann nun aber doch und zwar durch kräftige negative Reste erzeugt werden. Die tieffarbigen Additionsprodukte, welche Wieland aus Triarylaminen erhalten hat, z. B. $[R_3N^{\bullet}]Br_3$, können als ionoide Gebilde aufgefaßt werden und lassen sich alsdann, was ihre Farbe betrifft, auf ein koordinativ noch einfach ungesättigtes heteropolares N-Atom zurückführen, in derselben Weise sich aus zwei homöopolaren Molekeln bildend, wie Triphenylmethylnatrium aus Triphenylmethyl und Natrium.

Daß die Halogenadditionsprodukte tetraarylierter Benzidine ebenso aufgefaßt werden können, sei im Zusammenhang mit den Merichinoiden behandelt. Wenn Benzidin teilweise oxydiert wird, so wird eine seiner Aminogruppen zur Iminogruppe, deren N-Atom koordinativ doppelt ungesättigt und daher die tiefe Farbe des valenzchemisch nicht formulierbaren einsäurigen Salzes (XXIVa).



XXIV.

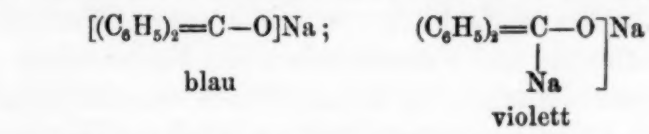
Durch Einführung von Phenylresten gelangen wir zunächst zur grünen Diphenylverbindung b und alsdann zum gelben Tetraphenylbenzidinsalz c. Während der Übergang von Blau nach Grün den normalerweise bathochrom wirkenden Phenylresten zugeschrieben wird, bleibt der folgende Farbwechsel c unverständlich. Da man sich nicht entschließen konnte, den neu eintretenden Phenylkernen hypsochrome Wirkung zuzuschreiben, fand Piccard Beifall, als er den Begriff der Farben zweiter Ordnung einführte, obschon deren experimentelle Bestätigung noch aussteht. Nimmt man an, daß die koordinative Absättigung einen hypsochromen Effekt hat, so bedarf es für den Farbrückgang von c nach d keines weiteren Kommentars. Dieses Prinzip erlaubt auch, die Farben der holochinoiden Salze mit denjenigen ihrer merichinoiden zu vergleichen, welches nach den gebräuchlichen Vorstellungen nicht möglich ist, denn die Anfangsglieder a—d zeigen beim Übergang merichinoid-holochinoid Farbaufhellung, die Endglieder e—f jedoch Farbvertiefung. Das merichinoide Benzidinsalz a ist, wie erwähnt, blau, weil es ein koordinativ doppelt ungesättigtes heteropolares N-Atom hat, sein holochinoides Salz d ist nur gelb, da beide N-Chromophore durch Besetzung von drei Koordinationsstellen geschwächt sind. Der Übergang des gelben merichinoiden Tetraphenylbenzidiniums zum blauen holochinoiden beruht auf der durch Oxydation neu entstehenden koordinativen Lücke, wodurch zwei triarylierte heteropolare N-Atome wirksam werden.

Auch in der Reihe der Oxydationsprodukte des Paraphenylendiamins kann die Gültigkeit des angegebenen Prinzips erkannt werden. Die Formeln für das merichinoide Wurstersche Rot (XXVa) und sein gelbes holochinoides Salz b lassen

a rot XXV. b gelb

die Ursache des Farbrückganges ohne weiteres erkennen. Daß die merichinoiden Salze vielfach nicht genau halbchinoid sind, sondern kompliziertere Zusammensetzung durch Moleküladditionen aufweisen, beeinträchtigt die klare Übersicht, aber nicht das Grundprinzip.

Ebenso wie Kohlenstoff und Stickstoff wird auch Sauerstoff (Schwefel) unter Umständen in heteropolaren Zustand übergehen und dann bei koordinativer Absättigung zum Chromophor werden. Die Schlenkschen Metallketyle sind Beispiele hierfür. Die blaue Natriumverbindung des Benzophenons ver-



dankt ihre Farbe einem heteropolar gewordenen Sauerstoffatom und einen dreiwertigen Kohlenstoff, die hypsochrome Wirkung des zweiten Natriums in der Dinatriumverbindung ist bedingt durch die valenzchemische (und gleichzeitig koordinationschemische) Absättigung des C-Atoms. Der Farbrückgang ist deshalb nur gering, weil der heteropolare Zustand erhalten bleibt.

Schluß.

Für sprungartiges Auftreten von Farbe in organischen Verbindungen werden fünf Hauptprinzipien maßgebend sein:

1. Gekreuzte Doppelbindungen, chinoides System. Beispiele: Fulven, Phoron, Chinon, Triketopentan, Chalkon.

2. Valenzchemische und koordinationschemische Lücken in nichtionoiden Molekülen. Beispiele: Triphenylmethyl, Diphenylstickstoff, Nitrosobenzol, Azobenzol.

3. Gleichzeitige Anwesenheit von Oxydations- und Reduktionsstufen in ein und demselben Molekül. Beispiele: Chinhydrone, merichinoide.

4. Ionoider Zustand mit koordinativen Lücken an heteropolar gewordenen Zentralatomen. Beispiele: Triarylcarboniumsalze, Benzylnatrium, Triarylmethylnatrium, Tritolylaminperbromid. Halochromieerscheinungen.

5. Molekularverbindungen. Beispiele: Farbige Addukte aromatischer Nitro- und Nitrosoverbindungen. Metallsaltadditionen der Carbonyle usw. (vgl. P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“). Die Farbursache ist hier vielleicht dieselbe wie in Gruppe 4 „heteropolarer Zustand“.

Daß sich manche farbige Substanzen, insbesondere die Farbstoffe, in mehr als eine dieser Gruppen einordnen lassen, zeugt für die innigen Beziehungen der letzteren untereinander

und gibt die Hoffnung, daß sich ihre Zahl noch verkleinern lassen wird.

Die vorliegende Arbeit hat im Verein mit voraufgegangenen den Hauptzweck, zu zeigen, daß durch Anwendung der Wernerschen Salzformel eine einheitliche Formulierung der Farbsalze möglich ist. Die sich hieran anschließenden Vorstellungen über das Auftreten und Verschwinden von Farbe sollen physikalischen Untersuchungen in keiner Weise vorgreifen, sondern lediglich dem Chemiker zeigen, daß es mittels derartiger Salzformeln möglich ist, das Farbenspiel der organischen Farbsalze nach Regeln zu verstehen, die vielleicht weniger ausnahmebedürftig sind als die bisherigen.

Dem Assistenten der organischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Bonn, Herrn Dr. A. Wizinger, sage ich für seine stete Hilfsbereitschaft herzlichen Dank.

Versuche.

(Bearbeitet von **E. Häussler, E. Hausdörfer, O. Reeh.**)

Diphenyl-(1-naphthyl)-chlormethan.[1])

Als Ausgangsmaterial diente das aus Benzoylchlorid und Naphthalin mittels Aluminiumchlorid leicht erhältliche 1-Benzoylnaphthalin. Auf dieses läßt man die Grignardverbindung von Brombenzol in wenig Äther einwirken und kocht nachher noch 5 Stunden. Nach Zerlegen mit Eiswasser und Säure leitet man in die trockene, konzentrierte ätherische Schicht Chlorwasserstoff. Nach wohlgelungenem Versuch fällt das Chlorid alsbald aus.[2]) Es wird aus wenig Benzol umkrystallisiert und zeigt alsdann den Schmp. 163—164°. Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie.

Da dieses Chlorid sowohl mit konzentrierter Schwefelsäure, als auch mit Chlorwasserstoff in Eisessig eine oberflächlich grünblaue, in der Durchsicht rötliche Färbung gibt (die Farbe mit Phenol ist ebenfalls grünlich), wurde versucht, derartige Farberscheinungen durch Erhitzen in verschiedenen Lösungs-

[1]) Acree, Ber. 37, 627, 2756 (1904); Gomberg, Ber. 37, 1637 (1904); Schlenk, Ann. Chem. 394, 194 (1912).

[2]) Die ätherische Lösung nimmt hierbei grünliche Farbe an.

mitteln ohne überschüssige Mineralsäure zu produzieren. Es gelingt dies auch. Sowohl in Eisessig und Acetanhydrid als auch in Chlorbenzol, welche in der Kälte farblos lösen, zeigt sich in der Wärme erhebliche Farbvertiefung nach Grünlich, die in der Kälte wieder zurückgeht, aber der Farbenwechsel erschöpft sich sehr bald, um schließlich einem tiefen Gelb Platz zu machen. Bei diesem Erhitzen spaltet sich Chlorwasserstoff ab, so daß ein Versuch, das Molekulargewicht in siedendem Chorbenzol zu ermitteln, fehlschlug.

Phenyl-chrysofluoren (XIV).

Die Aufarbeitung der oben genannten gelben Lösung ergab eine chlorfreie, nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 194° schmelzende, farblose Substanz, die sich als mit dem von F. Ullmann und A. Mourawiew[1]) durch Erhitzen des Carbinols mit salzsaurem Anilin in Eisessig dargestellten Phenylchrysofluoren identisch erwies.

0,1059 g gaben 0,3665 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.

12,712 mg „ nach Rast in 127,892 mg Campher eine Schmelzpunktsdepression von 13,5°.

Berechnet für $C_{23}H_{16}$:		Gefunden:
C	94,46	94,41 %
H	5,54	5,55 „
M	292	295 .

Die Substanz zeigt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure keine Farbe; beim Erwärmen tritt jedoch Blaufärbung auf, vielleicht infolge von Oxydation.

Quantitative Untersuchung der Phenyl-chrysofluorenbildung aus Diphenyl-naphthylchlormethan.

Der im theoretischen Teil gegebenen Formulierung (XIV) entsprechend ist die Chrysofluorenbildung von HCl-Entwicklung begleitet und es sollten die Mengen beider proportional sein. Wie die folgenden Versuche 1—3 zeigen, ist dies auch der Fall.

---

[1]) Ber. 38, 2213 (1905).

Angewandte Menge Diphenyl-naphthylchlor-methan	Dauer des Kochens in 100 ccm Chlor-benzol	Ausbeute an HCl [1]	Ausbeute an Phenyl-chrysofluoren
1. 2,8409 g	6 Stunden bei Luftabschluß	0,2 g = 62,5 %	1,5 g = 60 %
2. 2,996 g	4 Stunden bei Luftabschluß	0,236 g = 70,9 „	1,7 g = 64 „
3. 3,0658 g	4 Stunden im Wasserstoffstrom	0,241 g = 70,8 „	1,9 g = 70 „
4. 3,1136 g	12 Stunden im Luftstrom	0,241 g = 69,7 „	0,4 g = 15 „

Die Chrysofluorenbildung ist aber nicht allein durch HCl-Entwicklung, sondern auch durch Wanderung eines H-Atoms charakterisiert. Letztere haben wir in Versuch 3 anscheinend mit geringem Erfolg dadurch zu fördern gesucht, daß wir die Zersetzung im H-Strom vornahmen. Leitet man aber Luft durch den Apparat während des Kochens, so wird, wie Versuch 4 zeigt, ein großer Teil des wandernden Wasserstoffs abgefangen und die Ausbeute an Phenylchrysofluoren sinkt auf 15 %. Sie wird ganz negativ, wenn man im Sauerstoffstrom unter Zugabe von Chinon arbeitet.

Diese Versuche zeigen, daß Abspaltung von HCl und Chrysofluorenbildung nichts mit dem Auftreten von Farbe in der Hitze und Verschwinden derselben in der Kälte zu tun haben, wohl aber, daß sie die richtige Beobachtung des letztgenannten Vorganges erschweren oder ganz unmöglich machen müssen. Denn da die HCl-Entwicklung sehr bald nach dem Kochen einsetzt, haben wir bei der Vertiefung der Farbe in der Hitze auch die Wirkung geringer Mengen überschüssiger Säure zu berücksichtigen.

Übrigens haben wir, um zu zeigen, daß das Lösungsmittel, Chlorbenzol, nicht an der Reaktion beteiligt ist, dieselbe auch in Benzaldehyd und Malonsäureäthylester vorgenommen. In Benzaldehyd zeigte sich die HCl-Entwicklung sehr beschleunigt und erreichte schon nach $^1/_4$ stündigem Kochen den Wert von

[1] Der Chlorwasserstoff wurde in Natronlauge aufgefangen und titrimetrisch bestimmt.

74% der Theorie, während in Malonester nach 2 Stunden gleich große HCl-Werte erhalten wurden.

Diphenyl-(1-naphthyl)-brommethan.

Dieses wurde ganz analog dem Chlorid erhalten. Es ist luftempfindlich und kann aus Benzol umkrystallisiert werden. Beim Erhitzen erleidet es Veränderung, weshalb sein Schmelzpunkt variiert. Wir fanden ihn bei reinem Produkt zumeist zwischen 164 und 167°.

0,1948 g gaben 0,0983 g AgBr.

Berechnet für $C_{23}H_{17}Br$:		Gefunden:
Br	21,4	21,48%.

Seine Farberscheinungen sind deutlicher als die des Chlorids. Es löst sich z. B. in Eisessig und Acetanhydrid in der Kälte nur wenig und mit schwacher gelb bis grüner Farbe. Beim Erhitzen wird die Lösung dunkelgrün, in der Durchsicht violett, um beim Abkühlen in der Farbe wieder zurückzugehen. Der Übergang in den heteropolaren Zustand erfolgt also erheblich leichter als beim Chlorid. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, wie das Bromid sich beim Erhitzen in Chlorbenzol verhalten würde. Es zeigte sich auch an dem langsamen Verschwinden der Farbe, daß die Bromwasserstoffabspaltung nur sehr schwierig vonstatten ging, sie hatte nach 8stündigem Erhitzen erst 48% der theoretischen Menge HBr ergeben, während die gebildete Menge Phenylchrysofluoren nur 19% der Theorie betrug.

Es sind also die Farberscheinungen beim Bromid deutlicher und anhaltender als beim Chlorid, die Halogenwasserstoffabspaltung und die damit verbundene Chrysofluorenbildung verläuft hingegen beim Chlorid viel leichter als beim Bromid.

Diphenyl-(1-naphthyl)-methyl-amin, $(C_6H_5)_2:C.(C_{10}H_7)NH_2$.

Leitet man beim Kochen des Diphenyl-(1-naphthyl)-chlormethans in Chlorbenzol Ammoniak durch die Lösung (20 Min.), so wird die Chrysofluorenbildung gehindert und es entsteht obiges Amin. Da dieses gegen kaltes Wasser beständig ist, kann es gut von beigemengtem Chlorammonium getrennt

werden. Die Ausbeute beträgt 75%. Aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 168—169°.

0,1236 g gaben 0,4046 g CO_2 und 0,0739 g H_2O.
0,1475 g „ 5,7 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $C_{33}H_{19}N$:		Gefunden:
C	89,3	89,3 %
H	6,19	6,69 „
N	4,53	4,48 „ .

Auffällige Farberscheinungen zeigt das Amin nicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure wird die NH_2-Gruppe abgespalten, es tritt die Farbe auf, welche das Carbinol liefert; dieses gewinnt man beim Verdünnen mit Wasser.

Hydrochlorid (XVII). Diphenyl-(1-naphthyl)-methyl-amin ist noch schwach basisch. Einleiten von HCl in seine Benzollösung liefert, besonders auf Zusatz von etwas Äther, die farblosen Krystalle des salzsauren Salzes.[1])

0,1443 g verbrauchten 4,0 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{23}H_{20}NCl$:		Gefunden:
Cl	10,26	9,82 % .

In ganz analoger Weise erhält man auch das Hydrobromid.[1])

Pikrat. Aus Benzol erhalten. Schmp. 250—251° u. Z., wird vorher dunkel.

0,0915 g gaben 8,5 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{22}O_7N_4$:		Gefunden:
N	10,42	10,71 % .

Bei den Versuchen, ein Perchlorat zu erhalten, wurde das Amin verseift.

m-Nitranilid des Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinols.

Zu einer Benzollösung des Chlormethans gibt man eine ebensolche von m-Nitranilin, hierbei fällt sofort salzsaures m-Nitranilin aus. Da dieses auch in der Hitze unlöslich ist, filtriert man heiß und gewinnt beim Abkühlen gelbe Krystalle des Nitranilids. Aus Benzol umkrystallisiert, Schmp. 173—175°.

---

[1]) Die Schmelzpunkte der Hydrohalogenide sind infolge von Halogenwasserstoffabspaltung unscharf und liegen in der Nähe des Schmelzpunktes des Amins.

0,2367 g gaben 13,9 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_2$:		Gefunden:
N	6,51	6,81 %.

Methyläther des Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinols, $(C_6H_5)_2 : C . (C_{10}H_7) . OCH_3$.

Wird das Chlorid mit Methylalkohol gekocht, so tritt Reaktion ein und es löst sich nicht alles auf, da der Methyläther in Methylalkohol kaum löslich ist. Man kann ihn daher sehr gut aus Benzol + Methylalkohol umlösen. Er bildet farblose Krystalle, die bei 140—141° schmelzen.

0,1781 g gaben 0,5794 g CO_2 und 0,099 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}$:		Gefunden:
C	88,85	88,80 %
H	6,22	6,22 „ .

Äthyläther. Dieser wird ganz analog mit Äthylalkohol bereitet und auch ebenso umkrystallisiert. Schmp. 128°. In Äthylalkohol löslich.

0,1581 g gaben 0,5114 g CO_2 und 0,0926 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O$:		Gefunden:
C	88,72	88,71 %
H	6,56	6,55 „ .

Beide Äther geben mit konzentrierter Schwefelsäure die Farbe des Carbinols.

Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (XI).

Die Grignardlösung von 2,4 g Mg und 20 g α-Bromnaphthalin wurde mit 21 g 4-Methoxybenzophenon langsam versetzt und nach der Reaktion noch 12 Stunden gekocht. Nach Zersetzung mit angesäuertem Wasser wurde trockener Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung eingeleitet, welcher die Lösung tief rot färbte und später das farblose Chlorid fällte. Aus Benzol umkrystallisiert zeigte es sich in farblosen Nadeln vom Schmp. 171°.

0,1377 g gaben 0,4043 g CO_2.
0,1681 g „ 0,0631 g AgCl.
0,3942 g „ in 15,11 g Benzol eine Gefrierpunktsdepression von 0,362°.

Berechnet für $C_{24}H_{19}Cl$:		Gefunden:
C	80,31	80,1 %
Cl	9,89	9,29 „
M	358,7	360 .

Das Chlorid löst sich farblos in Benzol, Äther, Ligroin, mit roter Farbe jedoch, und zwar bereits in der Kälte, in konzentrierter Schwefelsäure, sym. Tetrachloräthan, Eisessig und Acetanhydrid. Diese roten Lösungen werden durch die farblos lösenden Mittel entfärbt, ebenso durch Alkaliacetat. Die farblosen Krystalle werden nach einigen Wochen durch Zersetzung braunrötlich.

Beim Kochen in Chlorbenzol erfolgt zwar Salzsäureabspaltung, dieselbe verläuft jedoch träge, nach 12 stündigem Erhitzen hatte sich nur 25% der Theorie an HCl entwickelt. Auch hier stehen also Farbintensität und Salzsäureabspaltung in keiner Beziehung zueinander.

Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan.

Dieses Produkt erhielten wir ganz analog dem Chlorid. Da es jedoch noch viel empfindlicher ist als jenes, muß sehr vorsichtig operiert werden. Feuchtigkeit ist gänzlich auszuschließen. Aus Benzol erhielten wir fast farblose Krystalle vom Schmp. 140°, denen ein leichter Stich ins Orange nicht genommen werden konnte.

0,1923 g gaben 0,0857 g AgBr.

Berechnet für $C_{24}H_{19}Br$:		Gefunden:
Br	19,8	18,97 %.

Beim Aufkochen färbt sich das Produkt langsam tiefer unter Zersetzung. Auffälligerweise löst sich das Bromid in kaltem Chlorbenzol mit gelbroter, beim Erwärmen nach Gelb zurückgehender Farbe, ein Farbwechsel, der häufig wiederholt werden kann. Beim Kochen in Chlorbenzol ($10^1/_2$ Stunden) ging überhaupt kein Bromwasserstoff mehr in die Vorlage. Der Rückstand des abdestillierten Chlorbenzols war gänzlich verharzt.

Da dieses Bromid die Dissoziation zum farbigen Salz außerordentlich leicht vornimmt, jedoch keinerlei Bromwasserstoff verliert, glaubten wir sein Molekulargewicht in der roten Eisessiglösung durch Gefrierpunktserniedrigung ermitteln zu

sollen. Es ergaben sich jedoch mancherlei Schwierigkeiten, insbesondere zeigte sich, daß das sich zusammenballende Produkt nur durch Erwärmen, welches ihm schädlich ist, in Lösung zu bringen war. Unsere Werte zeigten daher keine genügende Übereinstimmung. Da jedoch niemals das ganze Molekulargewicht von 403 erreicht wurde, sondern die Zahlen zwischen 100 und 200 lagen, muß auf vollständige Dissoziation geschlossen werden. Bromid und Chlorid lösen sich in Phenol mit dunkelroter Farbe. Ihre rote Lösung in Eisessig hellt sich weder durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure, noch durch Zinntetrachlorid oder Antimonpentachlorid auf.

Phenyl-(4-methoxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-carbinol,
$(C_6H_5).(p\text{-}CH_3.O.C_6H_4)(C_{10}H_7.C.OH + {}^1/_2$ Pyridin.

Dampft man die nach der Grignardierung (vgl. oben) übrigbleibende ätherische Lösung ein, so hinterbleibt ein zähes Öl, welches nur aus Pyridin + Wasser in krystallinischem Zustande erhalten werden kann. Die so erhaltenen farblosen Nadeln schmelzen bei 92—94°. Sie enthalten $^1/_2$ Mol. Pyridin.

0,1172 g gaben 0,3585 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.
0,1404 g „ 0,4292 g CO_2 „ 0,0788 g H_2O.
0,1536 g „ 3,19 ccm N bei 16° und 743 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2 + {}^1/_2C_5H_5N$:		Gefunden:	
C	83,76	83,45	83,4 %
H	5,98	6,5	6,3 „
N	1,84	2,39	— „ .

Das angelagerte Pyridin haben wir auch direkt nachgewiesen, indem wir die Substanz in ein wenig Alkohol lösten und mit Pikrinsäure versetzten. Es fiel Pyridinpikrat aus, welches wir durch den Schmp. 162°, sowie durch Stickstoffbestimmung identifizierten. Das Carbinol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methan,
$(C_6H_5).(p\text{-}CH_3.O.C_6H_4)(C_{10}H_7).CH.$

Man erhitzt die Eisessiglösung des Chlorids so lange mit Zinkstaub, bis die Rotfärbung verschwunden ist. Aus Alkohol farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln, die bei 112° schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure blieben sie farblos.

6,968 g gaben 22,758 mg CO_2 und 3,738 mg H_2O.
7,254 g „ 23,588 mg CO_2 und 3,87 mg H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O$:		Gefunden:	
C	88,9	89,0	88,7 %
H	6,21	6,0	5,97 „ .

Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (XIII).

Dieses Chlorid wurde durch Einwirkung der Grignardverbindung von α-Bromnaphthalin auf 4-Methylbenzophenon[1]) in analoger Weise wie die Methoxyverbindung gewonnen. Aus Benzol fällt es in farblosen Krystallen vom Schmp. 142° aus.

0,1412 g gaben 0,060 g AgCl.
0,216 g „ in 14,78 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,209°.

Berechnet für $C_{24}H_{19}Cl$:		Gefunden:
Cl	10,35	10,51 %
M	342,7	356 .

Dieses Chlorid löst sich in Benzol, Äther (schwer), Ligroin (schwer) farblos. Ist Säure im Überschuß, nehmen die Lösungen Dichroismus grün-rot an. Denselben Dichroismus erhält man auch mit konzentrierter H_2SO_4. Auch in kaltem Eisessig ist die Lösung farblos und vertieft sich in der Hitze nach Grünlichgelb. In folgenden Lösungsmitteln, die in der Kälte farblos lösen, tritt jedoch in der Hitze eine intensive, verschieden lang haltbare, in der Kälte zurückgehende, in der Hitze wieder erscheinende Violettfärbung auf: Sym. Tetrachloräthan, Acetanhydrid, Naphthalin, Malonester, Chlor- und Brombenzol, Nitrobenzol. Nitromethan löst bereits in der Kälte dunkelviolett. Besonders schön ist die Erscheinung in Chlorbenzol zu beobachten. Der Farbwechsel kann sehr oft wiederholt werden. Beim Abkühlen bemerkt man jedoch eine immer intensiver werdende Gelbfärbung, die schließlich, nach längerem Kochen, bleibt und nicht mehr in Violett übergeht. Dann ist die angewandte Substanzmenge verbraucht, die Lösung enthält kein Chlorid mehr, sondern zeigt sich verharzt. Beim Kochen in Chlorbenzol läßt sich leicht das Entweichen von Chlorwasser-

[1]) K. Elbs, dies. Journ. [2] 35, 466 (1887).

stoff nachweisen, seine Menge beträgt nach $6^1/_2$ stündigem Kochen etwa 72% der Theorie.

Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol, $(C_6H_5).(C_7H_7).(C_{10}H_7).C.OH$ + 1 Pyridin.

Aus oben erwähntem Chlorid wird das Carbinol durch Pyridin und Wasser als Pyridinadditionsprodukt erhalten. Es bildet farblose Nadeln, die bei 87—89° schmelzen.

0,1045 g gaben 0,3306 g CO_2 und 0,0611 g H_2O.
0,1706 g „ 4,5 ccm N bei 16° und 733 mm.

Ber. für $C_{24}H_{20}O$ + 1 Mol. Pyridin:		Gefunden:
C	86,3	86,25 %
H	6,25	6,45 „
N	2,89	3,0 „ .

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt grünroter Dichroismus auf.

Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-methan.

Aus dem Carbinol oder Chlorid mittels Zinkstaub in Eisessig. Die aus Alkohol farblos erhaltenen Krystalle schmelzen bei 133°.

8,194 mg gaben 28,073 mg CO_2 und 4,986 mg H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}$:		Gefunden:
C	93,46	93,45 %
H	6,54	6,79 „ .

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich keine Farbe.

Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther.

Aus dem Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol in Benzollösung. Da Harzbildung auftritt, beträgt die Ausbeute etwa 50%. Aus Benzol + Methylalkohol farblose Krystalle. Schmp. 120—121°. Konzentrierte H_2SO_4 zeigt die Farberscheinungen des Carbinols.

0,2326 g gaben 0,7587 g CO_2 und 0,1352 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O$:		Gefunden:
C	88,8	88,7 %
H	6,5	6,51 „ .

m-Nitranilid des Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinols.

Aus dem Chlorid durch Kochen mit m-Nitranilin in Benzollösung. Gelbe Krystalle. Schmp. 147—148° (nicht scharf).

0,1765 g gaben 9,7 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{24}O_2N_2$:		Gefunden:
N	6,31	6,37 %.

Durch konzentrierte Säuren wird der Anilinrest abgespalten und es zeigt sich die Farberscheinung des Carbinols.

Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (entsprechend XIII).

Aus 4-Methylbenzophenon mit Naphthylmagnesiumbromid. Farblose Krystalle, die an der Luft mißfarbig werden. Schmelzpunkt 140°.

0,2048 g gaben 0,0981 g AgBr.

Berechnet für $C_{24}H_{19}Br$:		Gefunden:
Br	20,62	20,4 %.

In Chlorbenzol löst sich das Bromid kalt farblos, heiß violett, ähnlich dem Chlorid, in Nitromethan beim Erhitzen dunkelviolett unter HBr-Abgabe. Die Farbe geht in der Kälte kaum zurück. Die Halochromieerscheinungen mit H_2SO_4 sind die gleichen wie beim Chlorid.

Phenyl-(2,5-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan.

Die ätherische Mischung von 2,5-Dimethylbenzophenon[1]) mit Naphthylmagnesiumbromid wurde 12 Stunden gekocht. Nach Zersetzung wurde in die trockene ätherische Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sie sich zunächst orangerot, später dunkelgrün, in dickeren Schichten dunkelviolett färbt. Erst nach längerem Stehen fällt das Chlorid in nur schlechter Ausbeute aus. Schmp. 133°.

0,1826 g gaben 0,0708 g AgCl.

Berechnet für $C_{25}H_{21}Cl$:		Gefunden:
C	9,8	9,6 %.

[1]) K. Elbs, dies. Journ. [2] **35**, 467 (1887).

Die Substanz löst sich in kaltem Chlorbenzol farblos, beim Erhitzen grünlich, später orangerot bis braun. Nitromethan löst in der Hitze dunkelviolett (HBr entweicht). Nach dem Erkalten krystallisiert eine farblose Substanz vom Schmp. 215° aus (vgl. unten). Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich grünvioletter Dichroismus.

2,5-Dimethylphenyl-chrysofluoren (entsprechend XIV).

Die ätherische Mutterlauge des Chlorids wurde mit Wasserdampf destilliert, hierbei ging viel Naphthalin über, der harzige Kolbeninhalt wurde mit Äther aufgenommen, aus welchem sich nach Umlösen aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 215° absonderten, die mit konzentrierter Schwefelsäure keine Farbe mehr zeigten und chlorfrei waren.

0,1125 g gaben 0,3869 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{20}$:		Gefunden:
C	93,8	93,82 %
H	6,2	6,49 „ .

Aus der Leichtigkeit, mit welcher das Chlorid unter HCl-Verlust in dieses Chrysofluorenderivat übergeht, erklären sich die mangelhaften Farberscheinungen in heißem Chlorbenzol.

Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan.

Die Grignardmischung aus 10 g α-Bromnaphthalin wurde mit 10,2 g 2,4-Dimethylbenzophenon 3 Stunden rückfließend gekocht und das Chlorid durch Chlorwasserstoff aus der ätherischen Lösung ausgefällt, wobei letztere schließlich dunkelviolette bis grüne Farbtöne annahm. Die Ausbeute des mit Äther bis zur Farblosigkeit gewaschenen Produktes betrug 9 g. Aus Benzol–Ligroin weiße Krystalle vom Schmp. 132—133°.

0,162 g gaben 0,0635 g AgCl.

Berechnet für $C_{25}H_{21}Cl$:		Gefunden:
Cl	9,8	9,69 % .

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper dunkelviolett bis schwarzgrün. Nitromethan löst dunkelviolett, Phenol grünlich. In heißem Chlorbenzol tritt violette Farbe auf, die jedoch bald in Braun übergeht.

Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther.

Aus obigem Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol. Farblose Krystalle. Schmp. 121—122°. Ausbeute 30%.

0,1668 g gaben 0,5417 g CO_2 und 0,0998 g H_2O.

Berechnet für $C_{29}H_{24}O$:		Gefunden:
C	88,6	88,6 %
H	6,8	6,7 „ .

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich die Farberscheinung des Carbinols.

4-Methyl-4'-phenyl-benzophenon.

Je 70 g Biphenyl, Toluylsäurechlorid und Aluminiumchlorid wurden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff 5 Stunden gekocht. Die nach Aufarbeiten verbleibende Masse wurde mittels Ligroin von unverändertem Biphenyl befreit und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Silberweiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 129°. Ausbeute 80 g.

0,2144 g gaben 0,6924 g CO_2 und 0,1149 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O$:		Gefunden:
C	88,2	88,1 %
H	5,9	6,0 „ .

Das Oxim dieses Ketons wurde aus Alkohol umkrystallisiert in farblosen Nadeln erhalten, die bei 188° schmelzen.

0,1428 g gaben 6,3 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}ON$:		Gefunden:
N	4,9	5,1 %.

Nach dem zu erwartenden Isomeren wurde nicht gesucht.

(4-Methylphenyl)-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (entsprechend XII).

Aus Toly-biphenylketon und Naphthylmagnesiumbromid nach 5stündigem Kochen. Die ätherische Lösung färbte sich beim Einleiten von HCl dunkel blaurot. Aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 184° u. Z. Die Ausbeute entsprach der Hälfte des angewandten Ketons.

0,3581 g gaben 0,1187 g AgCl.

Berechnet für $C_{30}H_{23}Cl$:		Gefunden:
Cl	8,48	8,2 %.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit violettblaurotem Dichroismus; nach einiger Zeit wird die Farbe blasser und ändert sich nach Braunrot. Diese Lösung wird sowohl mit Eisessig als auch mit Wasser wieder violett. Phenol löst violett. Heißes Chlorbenzol blau, die Farbe verschwindet in der Kälte wieder, es entweicht etwas HCl und die Farbe der kalten Lösung wird immer gelber.

(4-Methylphenyl)-(4-phenylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther.

Aus obigem Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol mit 40% Ausbeute. Farblose Krystalle vom Schmp. 186°.

0,203 g gaben 0,6675 g CO_2 und 0,1161 g H_2O.

Berechnet für $C_{31}H_{26}O$:		Gefunden:
C	89,85	89,71 %
H	6,2	6,4 „ .

Mit konzentrierter Schwefelsäure wird der Äther verseift und gibt die Farbe des Carbinols.

Di-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan.

Aus Ditolylketon nach Grignard. Beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung färbt sich diese allmählich tiefrot. Farblose Krystalle vom Schmp. 163° (unscharf). Ausbeute 80% des angewandten Ketons.

0,1664 g gaben 0,0639 g AgCl.

Berechnet für $C_{25}H_{21}Cl$:		Gefunden:
Cl	9,8	9,5 %.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz braunrot mit grünem Ablauf (dichroitisch), in Phenol braunrot-grünlich. In kaltem Chlorbenzol farblos, in heißem violett (HCl entweicht), nach längerem Kochen bleibendes Gelb auch in der Kälte.

Di-(p-tolyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther.

Aus dem Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 141—142° unter Braunfärbung, die Schmelze zeigt bläuliche Ränder. Ausbeute etwa 50%.

0,1746 g gaben 0,5664 g CO_2 und 0,1061 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O$:		Gefunden:
C	88,6	88,5 %
H	6,8	6,8 „ .

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich die Halochromie des Carbinols.

Phenyl-(4-bromphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan.

Zur Darstellung dieses Chlorids benötigten wir 4-Brombenzophenon, welches bisher aus p-Brombenzoylchlorid und Benzol mit schlechter Ausbeute erhalten wurde.[1]) Wir stellten dasselbe durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Mischung von Brombenzol und Benzoylchlorid ohne Schwefelkohlenstoff dar, indem wir schließlich 4 Stunden auf 150° erhitzten. Ausbeute 82%. Das Keton krystallisiert aus Alkohol in schönen, fast farblosen Blättchen, die bei 82° schmelzen. Da nun aber m-Brombenzophenon[2]) ungefähr den gleichen Schmelzpunkt (81,5°) aufweist (die o-Verbindung schmilzt bei 35°[3]), mußte der Stellungsnachweis des Broms geführt werden. Dies geschah durch Vergleich mit dem aus m-Brombenzoylchlorid und Benzol und Aluminiumchlorid (durch Weglassen des Schwefelkohlenstoffs und Erhitzen bis 170° steigerten wir die Ausbeute auf über 60%) dargestellten m-Brombenzophenon vom Schmp. 81,5°. Die Mischprobe beider Bromderivate schmolz bei 55°, sie waren also nicht identisch und demnach obiges Produkt die Paraverbindung.

Dieses p-Brombenzophenon wurde nun mit α-Naphthylmagnesiumbromid mehrere Tage gekocht, da man bei kurzem Erhitzen mehr oder weniger Keton zurückerhält. Das Chlorid erhielten wir wieder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die aufgearbeitete ätherische Lösung. Es krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln, die bei 180° schmelzen. Das Chlor wurde bestimmt, indem man die alkoholische Lösung des Chlorids mit Silbernitrat fällte und heiß filtrierte.

---

[1]) Hoffmann, Ann. Chem. **264**, 163 (1891); Schöpf, Ber. **24**, 3768 (1891); vgl. Dimroth, Ber. **35**, 2869 (1902).

[2]) Ber. **6**, 4477 (1873); Ann. Chem. **264**, 170 (1891).

[3]) Dimroth, a. a. O.

0,1542 g gaben 0,05 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{16}ClBr$:		Gefunden:
Cl	8,7	8,02 %.

Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (entsprechend XII).

Aus der durch Grignardierung von p-Phenylbenzophenon mittels α-Bromnaphthalin erhaltenen ätherischen Lösung des entsprechenden Carbinols wurde das Brommethan durch Einleiten von Chlorwasserstoff gefällt. Ausbeute 22 %. Das Produkt erwies sich als erheblich empfindlicher als das Chlorid. Obwohl es farblose Krystalle vom Schmp. 177° bildet, sind diese wenig beständig und färben sich an der Luft sehr bald schmutzig violett.

0,2582 g gaben 0,1067 g AgBr.

Berechnet für $C_{29}H_{21}Br$:		Gefunden:
Br	17,8	17,6 %.

Die Lösung der Substanz in kaltem Eisessig zeigt nur blasse Farbe, während kaltes Essigsäureanhydrid blauviolett löst.

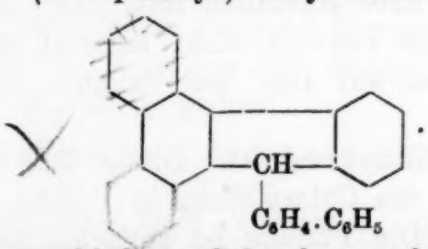
Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther.

Aus dem entsprechenden Chlorid[1]) durch Kochen in Methylalkohol. Aus Benzol mit Methylalkohol ausgefällt. Schmp. 187°. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die Farberscheinungen des Carbinols.

0,0640 g gaben 0,2117 g CO_2 und 0,0359 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{24}O$:		Gefunden:
C	89,97	90,24 %
H	6,04	6,28 „ .

(4-Biphenyl)-chrysofluoren,



Bei den verschiedenen Schmelzversuchen des Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinols bzw. des ihm zugehörigen Chlorids

[1]) Schlenk, Ann. Chem. 394, 196 (1912); Schmidlin, Ber. 45, 3184 (1912).

mit Säuren, z. B. Milchsäure (auch Valeriansäure, Monochloressigsäure, sofern die Schmelztemperatur 180° erreicht), wurde ein Umwandlungsprodukt des Carbinols beobachtet, welches sich aus Toluol umkrystallisiert, in ganz farblosen, filzigen Nadeln vom Schmp. 275—276° erhalten wird. Da dieses Produkt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure keine Farberscheinung, in der Hitze jedoch kornblumenblaue Farbe zeigt, sich also den von Ullmann und Mourawiew[1]) beschriebenen Produkten analog verhält, dürfte es wohl ein Chrysofluorenderivat sein.

0,1973 g gaben 0,6847 g CO_2 und 0,1017 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{20}$:		Gefunden:
C	94,53	94,67 %
H	5,47	5,77 „ .

Eine Entscheidung darüber, ob der Phenyl- oder Biphenylkern an der Ringbildung beteiligt ist, wurde nicht herbeizuführen versucht.

Additionsverbindungen des Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinols.

Die Addukte, welche dieses Carbinol zu liefern vermag, sind 1. ihrer Beständigkeit und Mannigfaltigkeit wegen und 2. ihrer optischen Indifferenz wegen von besonderem Interesse.

Schon Schmidlin hat ein Ätheradditionsprodukt, aus 2 Mol. Carbinol und 1 Mol. Äthyläther bestehend, beschrieben, welches als chemische Verbindung durch den Schmp. 114—115° (Carbinol schmilzt bei 160—162°) charakterisiert ist. Das Äthermolekül sitzt außerordentlich fest, denn es wird durch 34 tägiges Stehen im Vakuum nicht entfernt und erst nach dreitägigem Erhitzen auf 100° im Vakuum vollständig abgespalten.

Pyridinadditionsprodukt. Dieses läßt sich leicht erhalten, wenn man das Chlormethan in Pyridin löst und nun mit Wasser fällt. Die Fällung ist zunächst harzig, erstarrt aber bald und schmilzt gegen 125°. Es gelingt, diese Verbindung aus Ligroin umzukrystallisieren (wobei etwas Harz

[1]) A. a. O.

entfernt wird); das ganz farblose krystallinische Pulver schmilzt nun bei 126—128°.

0,1386 g gaben 2,1 ccm N bei 26° und 757 mm.
0,1473 g „ 2,3 ccm N bei 27° „ 757 mm.

$(C_6H_5).(C_6H_4.C_6H_5).(C_{10}H_7).C.OH + {}^1/_2$ Pyridin.

Berechnet für $C_{29}H_{22}O + \frac{C_5H_5N}{2}$:		Gefunden:	
N	1,65	1,72	1,77 % .

Diese Additionsverbindung ist also in Ligroinlösung vollständig stabil. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich natürlich die Farberscheinung des Carbinols.

Die Essigsäureadditionsverbindung des Carbinols läßt sich dadurch bereiten, daß man das Chlorid in Eisessig löst und nun die äquivalente Menge wasserfreies Natriumacetat hinzufügte und so lange erwärmte, bis dies gelöst war. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose Perlen ab, die aschefrei und chlorfrei waren und nach dem Trocknen auf Ton bei 98—100° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, die später wieder fest wurde und dann den Schmp. 156° des Carbinols zeigte.

0,1989 g gaben 0,6059 g CO_2 und 0,1087 g H_2O.

Berechnet für $C_{29}H_{22}O + CH_3COOH$:		Gefunden:
C	83,4	83,11 %
H	5,9	6,12 „ .

Während die Essigsäure beim Erhitzen mit Ligroin oder Benzol leicht abgespalten wurde, zeigte sie sich gegenüber Wasser als ziemlich widerstandsfähig. Bei der folgenden ersten Titration mußte daher wiederholt erwärmt werden, bis der Rückstand vollständig in Carbinol übergegangen war, bei der zweiten wurde die Substanz mit Benzol zerlegt und in das Waschwasser die Säure titriert.

0,5332 g verbrauchten 11,45 ccm n/10-Kalilauge.
0,4074 g „ 7,3 ccm „ „ .

Berechnet für $C_{29}H_{22}O + CH_3COOH$:		Gefunden:	
1 CH_3COOH	13,5	12,9	12,1 % .

Die Verbindung zeigt auch beim Erhitzen keine Farberscheinung, wohl aber mit konzentrierter Schwefelsäure blauviolette Färbung.

Bei den Versuchen mit anderen Säuren, z. B. Monochloressigsäure, hatten wir keinen Erfolg, erzielten vielmehr bei energischer Einwirkung Bildung von Biphenyl-chrysofluoren.

Trichloressigsäure scheint aber wieder besonders fest zu haften. Löst man das Carbinol in dieser Säure durch Schmelzen auf dem Wasserbade, so erhält man eine tief violettblaue Masse. Gibt man zu dieser Wasser, so verschwindet die Farbe sofort und es fallen schwach rosa gefärbte Flocken aus. Wäscht man dieselben so lange mit Wasser, bis derselbe keine Säure mehr aufnimmt, so stellt man nach dem Trocknen noch Chlorgehalt fest und beim Schmelzen, welches gegen 100° erfolgt, tritt die Blaufärbung wieder auf. Daraufhin wurde die Substanz mit Wasser ausgekocht, wobei sie zusammenschmolz, nach dem Abkühlen jedoch wieder fest wurde. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 115—120°.

Zwei Analysen verschiedener Produkte gaben 6,5 bzw. 6,4% Cl. Es würde dies einer Verbindung, bestehend aus 4 Mol. Carbinol und 1 Mol. Trichloressigsäure, entsprechen.

Wasseradditionsverbindung.

Eine Lösung des Carbinols in Eisessig wurde in viel Wasser gegossen, wodurch farblose Flocken zur Abscheidung kamen. Nachdem dieselben essigsäurefrei gewaschen waren, wurden sie auf Ton und im Chlorcalciumexsiccator gewichtskonstant getrocknet. Sie zeigen nun einen Schmelzpunkt von 96—98°. Um zu zeigen, daß keine Essigsäure mehr anhaftet, wurde die Substanz mit Ligroin gekocht, hierdurch geht das Carbinol in Lösung und krystallisiert beim Erkalten aus. Das Ligroin wurde nun mit Wasser gründlich gewaschen und mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge titriert, schon der zweite Tropfen zeigte Neutralisation, das Waschwasser enthielt also keine Essigsäure, nur Wasser kann addiert sein.

0,2357 g gaben 0,7717 g CO_2 und 0,1252 g H_2O.
0,2237 g „ 0,7315 g CO_2 „ 0,1162 g H_2O.

Berechnet für $C_{29}H_{22}O$:		Gefunden:	
C	90,2	89,32	89,21 %
H	5,7	5,94	5,81 „

Berechnet für $C_{29}H_{22}O + 1H_2O$:	
C	86,11 %
H	5,98 „ .

Danach mußte das angelagerte Wasser nur $^1/_4$—$^1/_6$ Mol. betragen. Hiermit stimmte auch die Wasserbestimmung überein.

0,2569 g gaben nach vorsichtigem Trocknen zunächst auf 85—95°, dann auf 95—100° eine Gewichtsabnahme von 0,0017 g und waren dann konstant. Dies entspricht einem Gewichtsverlust von nur 0,66 %. Bei höherem Erhitzen, auf 130°, trat zwar auch noch Gewichtsabnahme ein, die Substanz verfärbte sich aber hierbei und es konnte die Bildung von Biphenyl-chrysofluoren nachgewiesen werden.

Der Wassergehalt der bei 96—98° schmelzenden Verbindung beträgt also nur 0,66 %, was auch den Kohlenwasserstoffbestimmungen entspricht. Natürlich ist es schwierig, eine Formel aufzustellen, da die erhaltenen Resultate sowohl auf einen Wassergehalt von $^1/_4$, wie auf einen solchen von $^1/_8$ Mol. Wasser stimmen würden. Es berechnen sich z. B. für

	$6C_{20}H_{22}O + 1H_2O$:	Gefunden:
C	89,43	89,3 %
H	5,78	5,9 „
H_2O	0,77	0,66 „ .

Jedenfalls steht die Tatsache fest, daß ein Wassergehalt von unter einem Prozent geeignet ist, den Schmelzpunkt des Carbinols von 160° auf 96—98° herunterzudrücken. Eine chemische Verbindung muß hier also vorliegen.

Besonderes Interesse bietet die Frage: an welcher Stelle des Moleküls sind diese verschiedenen addierten Moleküle gebunden? Diese Frage ist schwer zu beantworten. Nur läßt sich mit ziemlicher Gewißheit sagen, daß sie nicht am Zentral-C-Atom gebunden sind. Als besonders reaktionsfähig und einer Aldehydgruppe vergleichbar hat bekanntlich Baeyer das Hydroxyl des Triphenylcarbinols charakterisiert. Wenn wir annehmen, daß die Addition an diesem Hydroxyl stattfindet (an Sauerstoff oder Wasserstoff), so würde diese Komplexbildung, da alle Addukte farblos sind, keine optische Wirkung haben.

Über Thio- und Oxocyanine.

(6. Mitteilung über Cyaninfarbstoffe.[1])

Von

W. König und **W. Meier.**

[Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

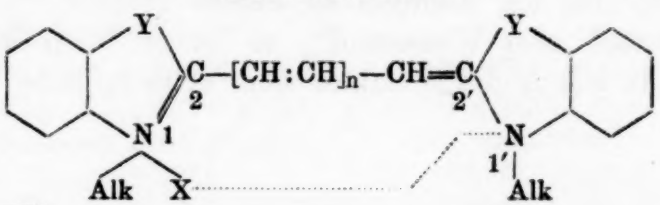
(Eingegangen am 6. Januar 1925.)

In den beiden vorigen Mitteilungen ist die Systematik und Nomenklatur der sogenannten „Cyaninfarbstoffe", die sich um das altbekannte Chinolinblau gruppieren, eingehend erörtert worden, wobei — was hier ergänzend bemerkt sei — die zwar in gewisser Hinsicht verwandten, in wichtigen Punkten jedoch abweichend konstituierten „Anthocyanine" natürlich außer Betracht zu lassen waren, ebenso wie einige Triphenylmethan- bzw. Oxazinfarbstoffe, die den Handelsnamen „Cyanin" führen.[2])

Als wichtigste Gattung jener eigentlichen Cyanine kann wohl die der 2,2′-Derivate von der allgemeinen Formel I bezeichnet werden, in welcher die als Klammer zwischen Benzol- und Streptomethin-Chromophor wirkende zweiwertige Gruppe Y die verschiedenartigste Gestalt annehmen kann, während n die Zahlenreihe 0, 1, 2 . . . usw. zu durchlaufen vermag.

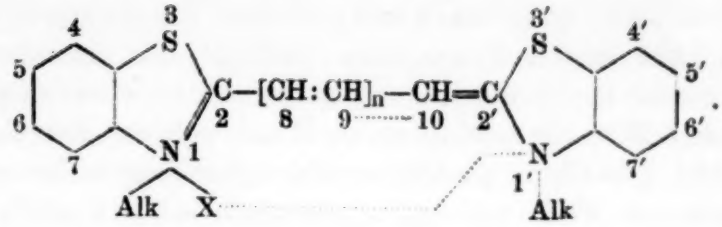
Formeltafel I.

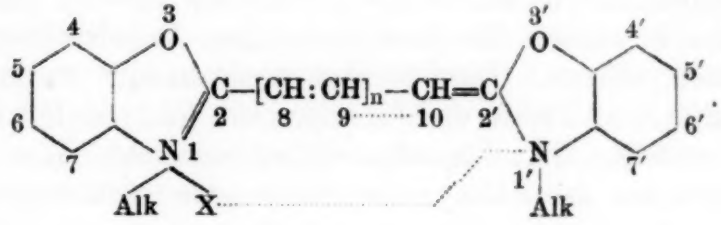
I.

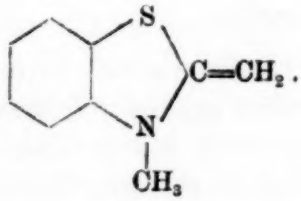


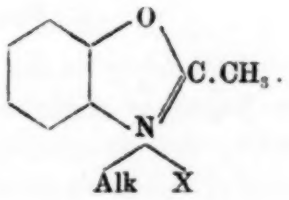
[1]) Frühere Mitteilungen: Dies. Journ. [2] **73**, 100 (1906); **86**, 166 (1912); **102**, 63 (1921); Ber. **55**, 3293 (1922); **57**, 645 (1924).

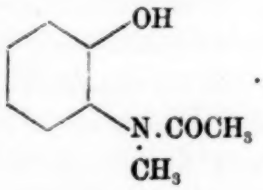
[2]) Vgl. Schultz, Farbstofftabellen, 5. Aufl., Nr. 544 und Nr. 627.

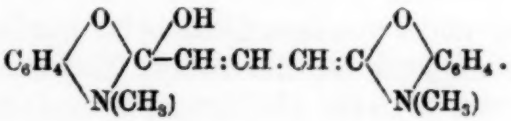
II. 

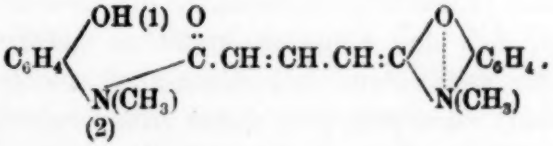
III. 

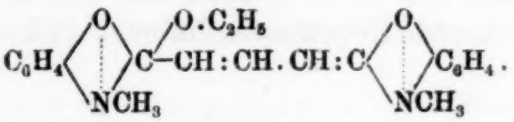
IV. 

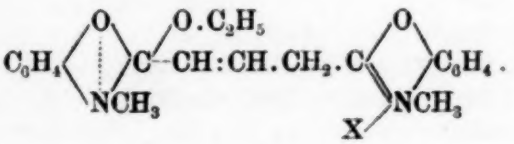
V. 

VI. 

VII. 

VIII. 

IX. 

X. 

Der Fall, daß, bei n = 1, Y eine Vinylengruppe bedeutet, hat in der Pinacyanol-Arbeit[1]) des einen von uns bereits eine kurze Behandlung gefunden; in einer demnächst folgenden Mitteilung wird er an Hand weiterer Beispiele von 2,4′- und 4,4′-Chinocyaninen ausführlicher besprochen werden. Ein anderer Fall, nämlich n ebenfalls = 1, Y = Dialkylmethylen, ist in der Indocyanin-Publikation[2]) des einen von uns in seinem Hauptvertreter, dem Indoleninrot, beschrieben worden. Dort wurden auch bereits weitere Mitteilungen über Thio- und Oxocyanine (II bzw. III) in Aussicht gestellt. Im folgenden sollen nunmehr diese beiden Untergruppen der 2,2′-Cyanine eingehender geschildert werden.

I. Die Thiocyanine.

Ein gelbstichig rotes Thiocyanin haben bereits verschiedene Forscher unter den Händen gehabt. Zuerst A. W. Hofmann[3]), der es analog dem ältesten blauen Chinocyanin gewonnen hat, aber damals natürlich über seine Konstitution nichts Wesentliches aussagen konnte. Viel später haben sich dann W. König[4]) und O. Fischer[5]) vorwiegend theoretisierend mit dieser Substanz befaßt. Letzterer hat für sie die Formel II (n = 0) in Betracht gezogen. Erst vor 2 Jahren ist es indessen Mills[6]) gelungen, eine gewisse Klärung des merkwürdig verwickelten Verlaufes herbeizuführen, den die Cyaninbildung im Falle der Umsetzung von Benzothiazoljodäthylat mit N-Äthyl-μ-methyl-benzothiazolium-jodid in alkalischem Medium nimmt. Durch Verwendung von Pyridin als Lösungs- und Kondensationsmittel bekam er bessere Ausbeuten, die ihm die Feststellung erlaubten, daß das eingangs erwähnte gelbrote Umsetzungsprodukt der genannten Thiazoliumsalze aus dem Gemisch eines gelben Farbstoffs mit einem roten besteht. Für das gelbe Produkt ließ sich durch Synthese die oben erwähnte, von O. Fischer herrührende Konstitutionsformel II (Alk = C_2H_5;

[1]) Ber. 55, 3292 (1922).
[2]) Ber. 57, 685 (1924).
[3]) Ber. 20, 2264 (1887).
[4]) Dies. Journ. [2] 86, 171 (1912); 102, 63 (1921).
[5]) Dies. Journ. [2] 98, 212 (1919); 100, 86 (1920).
[6]) Soc. 121, 455 (1922).

n = 0; X = J) exakt beweisen; für das rote ist nach Mills die Konstitution II (Alk = C_2H_5; n = 1; X = J) sehr wahrscheinlich.[1]) Der englische Forscher hat ersteres — in Übereinstimmung mit dem unabhängig von ihm gemachten Königschen Vorschlag[2]) — Thiocyanin, letzteres „Carbothiocyanin" genannt.

Daß diese beiden, bei der gleichen Reaktion sich bildenden Farbstoffe — die übrigens ausgezeichnete photographische Sensibilisatoren sind — tatsächlich im Verhältnis der „Vinylenhomologie" zueinander stehen und der rote Körper somit das Pinacyanol der Benzothiazolreihe darstellt, ergibt sich nicht nur aus der Lage der Absorptionsmaxima (vgl. die weiter unten folgende Tabelle), sondern vor allem aus der von uns ausgeführten, ganz glatt verlaufenden, eindeutigen Synthese eines analogen Thiocyanins II (n = 1, Alk = CH_3, X = Br bzw. J) mittels der Königschen Orthoameisenestermethode[3]), angewandt auf das N,α-Dimethyl-benzothiazoliumbromid bzw. -jodid. Der dabei von uns in viel besserer Ausbeute als nach dem Millsschen Verfahren (85% gegenüber bestenfalls 20%) erhaltene purpurrote Farbstoff hat sich in allen Eigenschaften, wie: Lage der Absorptionsbanden, Verhalten gegen Alkalien und Säuren, Fluorescenzvermögen usw., als nahezu völlig identisch mit dem Millsschen „Carbothiocyanin" erwiesen. Den von uns dargestellten Farbstoff wollen wir im folgenden als einfachsten N-alkylierten Vertreter seiner Gattung kurz „Thiazolpurpur" nennen, systematisch ist er entsprechend der Bezifferung[4]) in Formel II als 1,1′-Dimethylstrepto-monovinylen-2,2′-thiocyaninbromid (bzw. -jodid) zu bezeichnen. Das „Carbothiocyanin" ist dann das entsprechende 1,1′-Diäthylderivat.

Was nun die von Mills beobachtete merkwürdige Entstehung des letzteren neben seinem niedrigeren, in normaler Reaktion gebildeten gelben Vinylenhomologen anbetrifft, so dürfte sie zum Teil darauf beruhen, daß Benzolthiazoljod-

---

[1]) Vgl. auch Mills u. Braunholtz, Soc. 123, 2809 (1923).

[2]) Ber. 55, 3307 (1922).

[3]) A. a. O., S. 3301. An Stelle von Orthoameisenester läßt sich mit demselben guten Erfolge auch wasserfreies Natriumformiat verwenden.

[4]) Die Ber. 55, 3308 (1922) vorgeschlagene Bezifferung erscheint nicht so zweckmäßig und soll aufgegeben werden.

äthylat ähnlich wie Orthoameisenester reagiert, d. h. seine mesoständige Methenylgruppe zwischen zwei μ-Methylbenzothiazoliumreste einschaltet, wobei es selbst unter Abspaltung von HJ in o-Alkylamino-thiophenol umgewandelt wird. Ein gewisser Teil des Carbocyanins kann aber seine Entstehung auch einem Vorgang verdanken, der der spontanen Bildung des Indoleninrots aus der „Fischerschen Base" analog ist[1]); d. h. die Methylenbase IV könnte durch Autoxydation Formaldehyd bzw. Ameisensäure erzeugen, die ihrerseits das verknüpfende Kohlenstoffatom liefern. Gestützt wird diese Ansicht dadurch, daß sich die Substanz IV, welche von uns im Gegensatz zu den höchst unbeständigen Chinaldinmethylenbasen in ganz farblosen Krystallblättern erhalten werden konnte, unter Licht- und Luftzutritt bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen rascher purpurrot färbt und dann an verdünnte alkoholische Bromwasserstoffsäure geringe Mengen eines Farbstoffs abgibt, der nach der Lage seiner Absorptionsbanden aller Wahrscheinlichkeit nach als identisch mit Thiazolpurpur anzusprechen ist, wennschon es nicht als ausgeschlossen bezeichnet werden muß, daß es sich um dessen 9-Methylderivat handele. Dieses könnte durch eine Art „Disproportionierung" der Methylenbase IV neben o-Methylamino-thiophenol entstanden sein.[2])

II. Die Oxocyanine.

Im Gegensatz zu den eben besprochenen Thiocyaninen ist über Oxocyanine — außer der von dem einen von uns gemachten Andeutung[3]) — noch nichts bekannt geworden. Dies hat seinen Grund offenbar zunächst darin, daß, soviel wir feststellen konnten, μ-Methylbenzoxazoliumsalze (V) bisher von niemandem synthetisiert worden sind. Wir erhielten derartige Salze als die Einwirkungsprodukte von Jodmethyl bzw. Dimethylsulfat auf μ-Methyl-benzoxazol[4]) unter Beobachtung

[1]) Ber. 57, 689 (1924).

[2]) Versuche, die Frage auf synthetischem Wege (mittels Orthoessigester usw.) zu entscheiden, sind im Gange.

[3]) Ber. 57, 690 (1924).

[4]) Die ersten Versuche dieser Art hat Herr Dr.-Ing. Mietzsch durchgeführt, wofür ihm an dieser Stelle gedankt sei.

gewisser Vorsichtsmaßregeln (Fernhaltung von Wasser beim Umkrystallisieren) in Gestalt farbloser Nädelchen, die sehr leicht — besonders in alkalischem Medium — durch Hydrolyse die bei Oxazolen schon oft beobachtete Ringöffnung[1]) erleiden. Hierbei entstehen, wie Herr Palm[2]) festgestellt hat, alkalilösliche Substanzen der Formel VI.[3])

Wegen dieser großen Wasserempfindlichkeit der Oxazoliumsalze ist es natürlich ausgeschlossen, Oxycyanine auf dem üblichen Williams-Hofmannschen Wege bzw. nach dem Formaldehydverfahren der Höchster Farbwerke zu erzeugen. Sie entstehen jedoch außerordentlich leicht in guter Ausbeute und schön krystallisiert bei der Umsetzung von Orthoameisenester mit den genannten μ-Methylbenzoxazoliumsalzen in Essigsäureanhydrid oder Nitrobenzol, und zwar in Gestalt scharlachroter Nadeln, deren Lösungen in Alkohol, Essigsäureanhydrid, Chloroform usw. rein gelb aussehen und deutlich grüne Fluorescenz aufweisen.

Der einfachste Vertreter dieser neuen Farbstoffgruppe, dem die Formel III (Alk = CH_3, n = 1) zukommt, sei im folgenden kurz „Oxazolgelb“ genannt. Von seinen weiteren Eigenschaften[4]) interessiert zunächst das Verhalten gegen Alkalien. Versetzt man eine alkoholische Oxazolgelblösung mit wäßriger Natronlauge, so hellt sie sich sofort stark auf, ohne daß ein Niederschlag erscheint. Da Säuren die ursprüngliche Farbe nicht wieder herstellen, so muß unter diesen Umständen eine tiefergreifende Zersetzung stattgefunden haben; aller Wahrscheinlichkeit nach im Sinne des Überganges der Carbinolbase VII in die Substanz VIII, wobei letztere als fast farbloses Alkalisalz in Lösung bleibt. Bringt man dagegen Ätznatron in absolut alkoholischer Lösung auf Oxazolgelb

[1]) Vgl. hierzu O. Fischer, dies. Journ. [2] 73, 435 (1906).

[2]) W. Palm, Ein Beitrag zur Chemie der Polymethinfarbstoffe. Dissert. Dresden 1924.

[3]) Die Schwefelisologen dieser Substanzen sind neuerdings von Mills und Braunholtz [Soc. 123, 2354 (1923)] auf analoge Weise gewonnen worden.

[4]) Untersuchungen darüber, ob das Oxazolgelb, wie aus Analogiegründen vermutet werden kann, photosensibilisierende Eigenschaften besitzt, sind noch nicht angestellt worden; sie werden aber gelegentlich nachgeholt werden.

zur Einwirkung, so krystallisiert eine hellgelbe, alkaliunlösliche Substanz aus, deren Analyse und Eigenschaften auf den Äthyläther (IX) der Pseudobase VII stimmen. Die Entstehung dieses Körpers ließe sich sonach in Parallele stellen zu der bekannten, spontan verlaufenden Ätherifizierung der Triphenylcarbinole oder der Chinolanole. Die Stabilisierung der in ihm enthaltenen Oxazolringe beruht vielleicht auf den in der Formel IX angedeuteten Nebenvalenzbeziehungen.[1]) Dieses Konstitutionsbild erklärt auch die Tatsache, daß der gelbe Körper durch Säuren entfärbt wird, durch darauffolgende Behandlung mit Alkali aber wieder seine ursprüngliche Farbe annimmt. Es konnte dabei das gegen Ringöffnung besser geschützte Salz X auftreten.

Was sodann die Einwirkung von Säuren auf das Oxazolgelb anbelangt, so ist es ihnen gegenüber ähnlich beständig wie das „Indoleninrot“ oder ein „offener“ Pentamethinfarbstoff, d. h. es wird nur durch konzentrierte Schwefelsäure völlig entfärbt, durch verdünnte Mineralsäuren aber kaum verändert.

Vergleicht man insgesamt das Verhalten der Pinacyanole (I: Y = —CH=CH—), der Indo-, Thio- und Oxocyanine (I; Y = $C(CH_3)_2$ bzw. —S— bzw. O) gegen Alkalien und Säuren, so läßt sich sagen, daß die Empfindlichkeit der genannten Farbstoffe gegen Alkali in der eben angeführten Reihenfolge zunimmt, während sich für die steigende Säureempfindlichkeit die Reihe: 1. Indocyanine, 2. Oxocyanine, 3. Thiocyanine, 4. Pinacyanole ergibt.

III. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der 2,2′-Cyanine.

Sowohl die Thio- wie die Oxocyanine erweisen sich als wahre Cyanine durch die charakteristische Form ihrer Lichtabsorptionskurven, die, abgesehen von der Lage im Koordinatensystem, den Kurven des „Pinacyanols“ und des „Indoleninrots“ außerordentlich ähnlich sind. Auf die bildliche Wieder-

---

[1]) Vgl. hierzu Skraup, Ann. Chem. **419**, 1 (1919); Ber. **55**, 1080 (1922).

gabe kann daher hier verzichtet werden.[1]) Wie bei allen übrigen Cyaninen tritt bei sehr niedrigen Schichtdicken eine Auflösung der an sich relativ schmalen Hauptbande in einen stärkeren, nach längeren Wellen zu gelegenen und in einen schwächeren, kurzwelligen Streifen in die Erscheinung. Die Lage dieser beiden typischen Banden des Thio- und des Oxocyanins, in $\mu\mu$ ausgedrückt, ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle, in der auch die zugehörigen Farbtöne auf tannierter bzw. „katanolierter“[2]) Baumwolle nach der Ostwaldskala, sowie die „Persistenzen“ der Hauptbanden in alkoholischer Lösung aufgeführt sind.

	Name des Farbstoffs	Absorptionsmaxima in C_2H_5OH $\mu\mu$	Farbton (nach Ostwald) einer etwa $^1/_2$prozent. Ausfärbung auf tannierter (katanolierter) Baumwolle	Persistenzen, ausgedrückt durch die Anzahl der Schichtdicken-Millimeter, bis zu denen die Hauptabsorptionsbande einer 0,00001-normalen alkoholischen Lösung hindurchdringt
1	1,5-Di-methylphenylamino-pentamethiniumbromid (XII)	etwa **460**	etwa 12 (goldgelb)	etwa 40 mm
2	Oxazolgelb (III, Alk = CH_3, n = 1, X = J)	**485**; 456	etwa 13 (rötlichgelb)	„ 2 „
3	Indoleninrot (I, Y = $>C(CH_3)_2$, Alk = CH_3, n = 1)	**546**; 512	etwa 34 (carminrot)	„ 1,8 „
4	Thiazolpurpur (II, Alk = CH_3, n = 1, X = J)	**558**; 526	etwa 41 (violettrot)	„ 2 „
5	Pinacyanol (I, Y = $-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-$, Alk = CH_3, n = 1)	**607**; 561	etwa 50 (ublau)	„ 1,5
6	Millssches gelbes Thiocyanin (II, Alk = C_2H_5, n = 0, X = J)	**423**; 400	? gelb	?

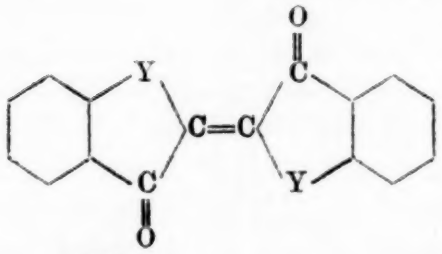
[1]) Die Kurven finden sich in der Dr.-Ing.-Dissert. von W. Meier, Ein Beitrag zur Kenntnis der Strepto-monovinylen-chino-, thio- und -oxo-cyanine; Dresden 1924. Die Kurven des Pinacyanols und des Indoleninrots sind Ber. 55, 3299 (1922) bzw. Ber. 57, 688 (1924) abgebildet.

[2]) Mit Katanol (By) präpariert.

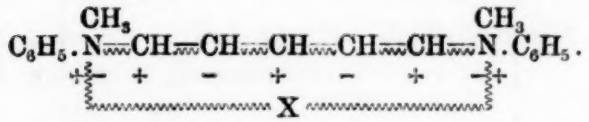
Faßt man die Cyanine Nr. 2—5 als Derivate des bekannten einfachsten „offenen“ Pentamethinfarbstoffs XII (Nr. 1 obiger Tabelle[1]) auf, dessen Absorptionskurve im sichtbaren Teil des Spektrums nur eine einzige, ziemlich breite, unten abgeflachte Bande erkennen läßt, so ergibt sich, daß die Einführung der Klammer Y in den Farbstoff XII in allen bisher untersuchten Fällen folgendes bewirkt: 1. eine Auflösung jener breiten Bande des Pentamethinfarbstoffs in zwei scharfe Einzelbanden; 2. eine bedeutende, rund zwanzigfache Vergrößerung der „Persistenz“ und 3. eine mehr oder weniger beträchtliche positive Farbverschiebung. Letztere ist weitaus am größten bei der cyclo-Vinylengruppe (+147 $\mu\mu$, bezogen auf die Hauptabsorptionsbande des Pinacyanols); sie nimmt dann ab in der Reihenfolge: —S— (+98 $\mu\mu$), $>C(CH_3)_2$ (+86 $\mu\mu$) und —O—. Durch die cyclo-Oxogruppe kommt nur noch eine ziemlich schwache bathochrome Wirkung von 25 $\mu\mu$ zustande.

Formeltafel II.

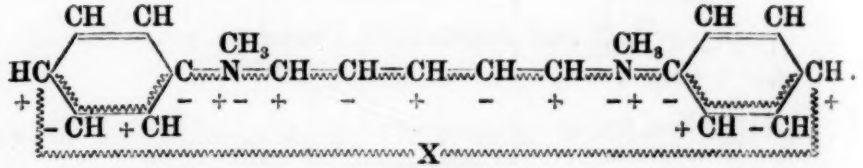
XI.



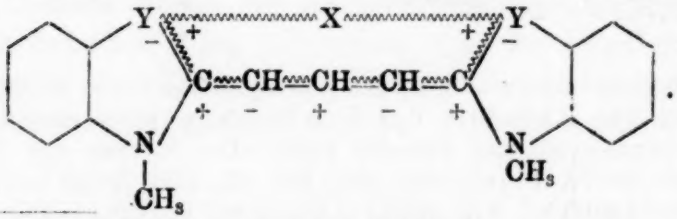
XII.



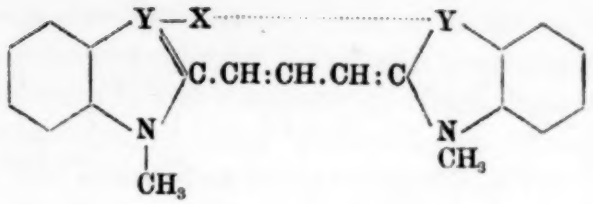
XIII.

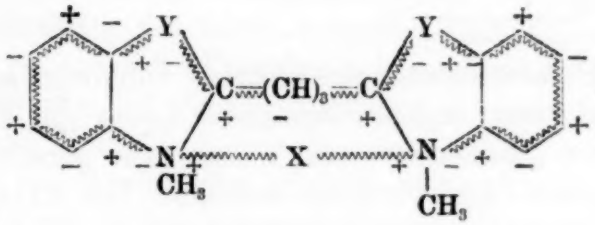


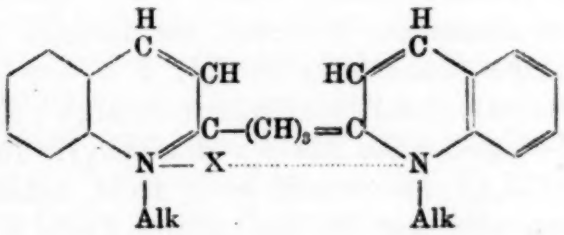
XIV.

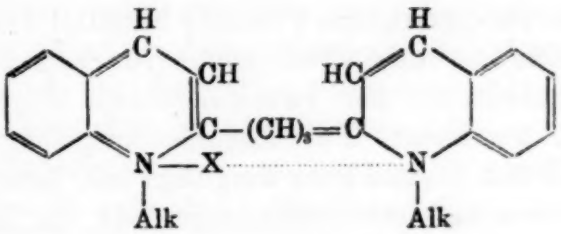


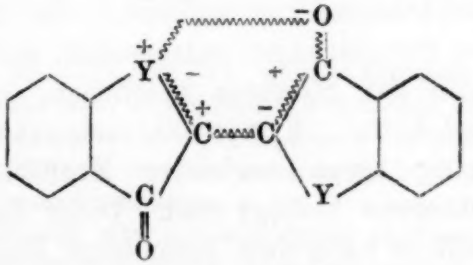
[1]) Vgl. hierzu u. a. Ber. 57, 686 (1924).

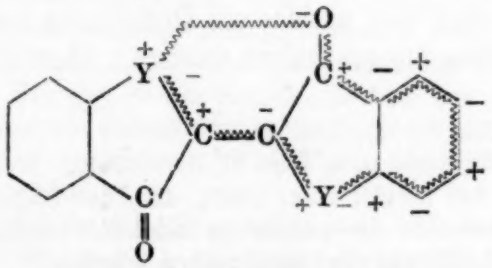
XV. 

XVI. 

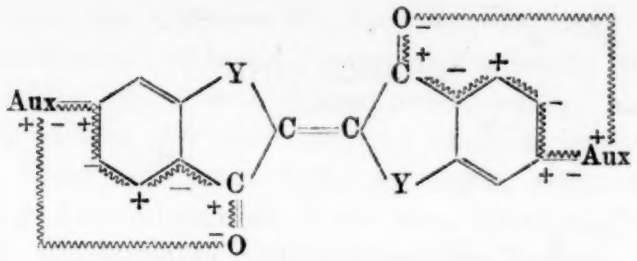
XVII. 

XVIII. 

XIX. 

XX. 

Y = O; S; ·CH:CH·; :NR usw.

XXI. 

Diese Farbverschiebungen erinnern auffallend an die Verhältnisse bei einer anderen bekannten Reihe von Farbstoffen, bei denen die gleichen Gruppen Y eine ganz parallel laufende Abwandlung der Lichtabsorption bedingen: Der Friedländersche Bis-naphthalin-indigo[1]) (XI; Y = —CH=CH—) ist blau, der von demselben Forscher herrührende Bis-thionaphthen-indigo (Thioindigo[2]) (XI; Y = —S—) blaurot, der Fries-Störmersche Bis-cumaron-indigo[3]) (Oxindigo) (XI; Y = —O—) gelb. Ein Bis-β,β-dimethylinden-indigo (XI; Y = $>C(CH_3)_2$) ist zurzeit noch nicht bekannt. Aus Analogiegründen wird man für ihn reinrote Farbe voraussagen können, was durch synthetische Versuche bestätigt werden soll.[4])

Zur Erklärung der eben geschilderten auffallenden Unterschiede in der bathochromen Wirkung der cyclischen Auxochrome Y sei folgendes ausgeführt: Wie der eine von uns früher[5]) ganz kurz dargelegt hat, lassen sich die Absorptionskurven farbiger Verbindungen als die Resultanten derjenigen Einzelabsorptionskurven auffassen, die den intra- bzw. intermolekularen Schwingungen entsprechen, welche durch die vielerlei innerhalb der Substanz möglichen, mehr oder weniger lang ausgedehnten „Konjunktionssysteme“ mit ihren sich gegenseitig überschneidenden Kraftfeldern „gelockerter“ Valenzelektronen bedingt sind. Unter diesen Konjunktionssystemen tritt je nach dem besonderen Bau der Verbindung das eine oder das andere als Dominante hervor, ohne daß die übrigen ganz ausgeschaltet werden. Durch bestimmte

[1]) Monatsh. 29, 359 (1908); Ber. 41, 775 (1908).

[2]) D.R.P. 177346; sowie u. a. Ber. 41, 775 (1908).

[3]) Ber. 44, 124, 316 (1911); Ann. Chem. 405, 346 (1914).

[4]) Sehr klare gemischte rhodaminartige Indol-inden-indigo-farbstoffe sind bereits im D.R.P. 285864 (By) beschrieben worden.

[5]) Ber. 56, 1546 (1923).

Abwandlung der Konstitution kann es kommen, daß gewisse, vorher von untergeordneter Bedeutung gewesene längere Konjunktionssysteme in den Vordergrund treten, bzw. daß sich ganz neue herausbilden.[1]) Dann wird sich die Gesamtschwingung innerhalb der Verbindung infolge ausgedehnterer Übereinanderlagerung von Valenzelektronenkraftfeldern verlangsamen, was eine Verschiebung der Lichtabsorption nach längeren Wellen zur Folge haben muß. Umgekehrt können auch kürzere Konjunktionssysteme die Oberhand bekommen; dann ergeben sich hypsochrome Effekte.

Wird die Ausbildung gewisser Konjunktionssysteme von mittlerer Länge aus besonderen Gründen sehr weitgehend unterdrückt, so muß sich dies unter Umständen in einer Auflösung der Hauptabsorptionsbande (wenigstens bei niedrigeren Schichtdicken bzw. Konzentrationen) in zwei oder mehrere Banden kundtun.

Betrachtet man von diesem Standpunkte aus zunächst den „offenen" Pentamethinfarbstoff XII (Nr. 1 obiger Tabelle), so ist seine Farbe in der Hauptsache durch das in der Formel mittels Zickzacklinien gekennzeichnete Konjunktionssystem bedingt, demgegenüber beispielsweise[2]) die Wirkung des viel längeren, auf die Benzolkerne übergreifenden Systems der Formel XIII ziemlich zurücktritt, wie sich u. a. daraus ergibt, daß rein aliphatische Pentamethinfarbstoffe mit Dialkylaminogruppen bereits gelb sind. Man kann diese Verhältnisse mit W. v. Ismailski[3]) auch kurz so zum Ausdruck bringen, daß

---

[1]) Das ist z. B. der Fall bei der Einfügung einer Vinylen- oder einer Azogruppe usw. in die Konjunktionskette. Auch Lösungsmittel können u. U. das Hervortreten längerer Konjunktionssysteme bewirken; die von Hantzsch als Solvatochromie bezeichnete Erscheinung dürfte damit zusammenhängen.

[2]) Es ist nur eine der wichtigsten in Frage kommenden Nebenkonjunktionen herausgegriffen. Ganz allgemein besteht die Möglichkeit einer Konjunktion durch das Anion zwischen je zwei, in den Formeln XII, XIII, XIV, XVI, XIX, XX und XXI durch ein +-Zeichen markierten Stellen. Das Übergreifen der Konjunktion auf den Benzolkern ist durch die — in bezug auf Partialvalenzbetätigung — qualitativ ähnliche Natur einer zweiseitig gebundenen Oxo-, Thio-, Imidogruppe usw. mit einer Vinylengruppe bedingt.

[3]) Vgl. die Dr.-Ing.-Dissertation von W. v. Ismailski, „Halochromie vom Standpunkte des elektronischen Konkurrenzprinzips, mit experimentellen Beiträgen über die Farbwirkung der Azomethingruppe

man sagt: Der durch die Zickzacklinien in der Formel versinnbildlichte „Chromozustand“ ist beim Farbstoff XII vorwiegend auf den Pentamethinchromophor beschränkt.

Im Oxazolgelb lagert sich nun neben dieses Hauptkonjunktionssystem infolge der Einfügung der cyclo-Oxogruppe ein zweites, ganz eng damit verwandtes, weil ebenfalls eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette umfassendes System, nämlich das in der Formel XIV (Y = O) dargestellte, welches durch die „abfangende“ Wirkung der auxochromen cyclo-Oxogruppe auf Valenzlinien des Anions zustande kommt. [An sich könnte man ja für Oxazolgelb bzw. Thiazolpurpur mit demselben Rechte wie für Rhodamin-, Oxazin- und Thiazinfarbstoffe auch die Oxonium- bzw. Thioniumformel (XV, Y = —O— bzw. —S—) als Grenzform in Betracht ziehen.] Der gelbe Farbton wird also beim Oxazolgelb sozusagen von zwei Seiten her stabilisiert; daß er im Vergleich mit dem Ton des Farbstoffs XII noch eine gewisse Verschiebung nach Rot zu erfahren hat, liegt darin begründet, daß die cyclo-Oxogruppe auch eine, allerdings geringfügige „konjugierende Wirkung“[1]) nach dem Benzolkern hin ausüben kann, wodurch, wenn man nur den äußersten Grenzfall betrachtet, das sehr lange Nebenkonjunktionssystem XVI (Y = O) einen gewissen Einfluß erlangt. Da die „abfangende Wirkung“ einer cyclo-Oxogruppe, wie wir aus der Existenz zahlreicher recht beständiger Oxoniumsalze wissen, relativ groß ist gegenüber ihrer konjugierenden Wirkung, so ist eben der bathochrome Effekt nur gering. Gehen wir im Indoleninrot zur Dialkylmethylengruppe über — die

in cyclo- und streptostatischer Bindung“. Dresden 1913. Der Verf. hat den Inhalt dieser — auf Veranlassung des einen von uns (K.) entstandenen — Dissertation, die eine Fülle wertvollen Materials zur Frage der Beziehung zwischen Lichtabsorption und Konstitution enthält, während des Krieges in dem deutschen Lesern im allgemeinen leider nicht zugänglichen Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft veröffentlicht [Ж 47, 63, 1626 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 704; II, 251; Ж 50, 167 (1918); Chem. Zentralbl. 1923, III, 1356; Ж 50, 190 (1918); Chem. Zentralbl. 1923, III, 1357; Ж 52, 303 (1920); Chem. Zentralbl. 1923, III, 1357].

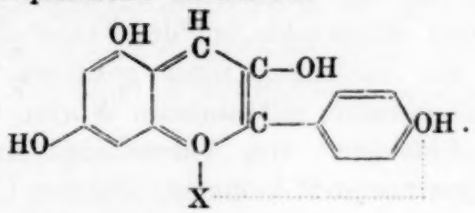
[1]) Die konjugierende Fähigkeit auxochromer Gruppen hat wohl zuerst A. Decker [Ber. 38, 2495 (1905)] klar erkannt, nächstdem H. Kauffmann [Ber. 46, 3792 (1913)]. Auch K. v. Auwers hat Ber. 47, 1284 (1917) auf Grund spektrochemischer Beobachtungen ähnliche Ansichten geäußert. Vgl. hierzu die Anmerkung 2 auf S. 335.

im Kauffmannschen Sinne, ebenso wie jede Methylgruppe, ein Auxochrom darstellt —, so ist bei ihr offenbar die „abfangende", d. h. salzbildende Fähigkeit nur sehr wenig ausgeprägt; die konjugierende kommt stärker in Betracht.[1]) Das Ergebnis ist ein nach Reinrot verschobener Farbton.

Vom cyclischen Schwefel wissen wir, daß er in recht kräftigem Maße die Konjunktion mit benachbarten Kohlenstoffdoppelbindungen einzuhalten vermag, andererseits aber auch Thioniumsalze liefert. Das erstere Moment tritt offenbar beim Thiazolpurpur als das viel gewichtigere hervor; das Konjunktionssystem XVI (Y = S) gewinnt stark an Bedeutung gegenüber dem kurzen System in XIV (Y = S) bzw. in XII. Ergebnis: Der Farbton wird blaurot. Beim Pinacyanol endlich wird das lange Konjunktionssystem XVI (Y = –CH=CH)– weitaus am stärksten in Wettbewerb mit dem Pentamethinsystem des Stammfarbstoffs XII treten, weil die konjugierende Wirkung der cyclo-Vinylengruppe ihre salzbildende, die zu einem Nebenkonjunktionssystem XIV (Y = —CH : CH—), d. h. zu einem Carboniumsalz, führen müßte, ganz sicher bedeutend überragt. Wir wissen ja aus zahlreichen Erfahrungen, daß konjugierte reine Kohlenstoffsysteme die Tendenz haben, sich über einen möglichst langen Weg hinweg zu erstrecken. Die blaue Farbe des Pinacyanols ist demnach nicht verwunderlich, und um sie mit einer der bisher üblichen unzulänglichen Strukturformeln einigermaßen zum Ausdruck zu bringen, sollte man eigentlich an Stelle des Bildes XVII eher das Bild XVIII wählen[2]), obwohl dieses aus den früher mitgeteilten Gründen natürlich auch wieder zu extrem wäre.

[1]) Daß das C-Atom einer Methylgruppe ähnlich dem einer Aminogruppe — nur natürlich in viel geringerem Grade — noch über Restvalenzen verfügt, geht u. a. aus der neuesten Mitteilung Rabes [Z. f. angew. Chem. 37, 797 (1924)] hervor.

[2]) Geradeso wie Willstätter [Ann. Chem. 408, 20 (1915)] für die Anthocyanidine eine orthochinoide Formulierung vorzieht; für das Pelargonidin beispielsweise die Formel:



Eine grundsätzlich ähnliche Erklärung wie bei den Cyaninen läßt sich auch für die Farbunterschiede der zum Vergleich herangezogenen indigoiden Farbstoffe (XI) geben. Je mehr die Gruppe Y in Konjunktion mit den Doppelbindungen der Benzolkerne zu treten vermag, desto größer wird beispielsweise der Einfluß der in Formel XX dargestellten langen Konjunktion gegenüber der kurzen Konjunktion XIX zutage treten.

Die Feinstruktur (Formel XX) erklärt übrigens auch ohne weiteres die bekannte, merkwürdige, negative Farbverschiebung, welche durch ein Auxochrom in Parastellung zur Carbonylgruppe, in Metastellung zur cyclo-Imido-, cyclo-Oxo-, cyclo-Thiogruppe usw. in den betreffenden indigoiden Farbstoffen, wie beispielsweise dem „Purpur der Alten" oder dem Helindonorange R (6,6′-Diäthoxy-bis-thionaphthen-indigo) hervorgerufen wird. Das lange Konjunktionssystem der Formel XX wird hierbei bis zu einem gewissen Grade gestört durch das viel kürzere System, welches sich unter Umgehung der cyclo-Imido- bzw. cyclo-Thiogruppe direkt zwischen jenem Auxochrom und der Carbonylgruppe ausbilden kann (vgl. XXI).

Auch bei zahlreichen anderen Farbstoffgruppen — es seien nur die Auramine, die Rhodamine, die Safranine und Thionine herausgegriffen — läßt sich durch solche Betrachtungen ein tieferes Verständnis für die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution gewinnen, was indessen an diesem Orte nicht ausgeführt werden kann.

Dagegen soll ein Punkt noch näher erörtert werden: die Auflösung der einen starken Bande des Pentamethinfarbstoffs XII in zwei Banden bei den 2,2′-Cyaninen. Dafür kann man eine Erklärung im Anschluß an die auf S. 335, Absatz 2 gemachte allgemeine Bemerkung gewinnen, wenn man sich an Hand der Formeln I bzw. XIV vergegenwärtigt, daß bei den Cyaninen alle diejenigen Konjunktionssysteme, an denen die 2- und 2′-Kohlenstoffatome als Endglieder beteiligt sind, nur in sehr geringem Grade — der seinerseits mit der besonderen Natur der Gruppe Y etwas variiert — zur Ausbildung gelangen können. Denn für die genannten C-Atome gibt es ja, im Gegensatz zu den entsprechenden des Farbstoffs XII, je zwei Möglichkeiten der Verteilung ihrer positiven Restvalenz auf benachbarte Auxochrome, mit anderen Worten bei ihnen kann ein direktes „Abfangen" von Valenzlinien des Anions entsprechend weniger zustande kommen. Bei den Cyaninen werden

also die korrespondierenden Schwingungen mehr oder minder fehlen, was sich im Gesamtbild der Absorption durch eine Lücke zu erkennen gibt.

Beschreibung der Versuche.

A. Ausgangsmaterialien.

Das für die Darstellung des μ-Methylbenzothiazols nötige o-Amino-thiophenol wurde am vorteilhaftesten nach der Claaszschen[1]) Methode über das o,o'-Dinitrodiphenyl-disulfid hinweg erzeugt. Mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Zinkstaub ließ es sich gut in die Thiazolbase überführen. Das Jodmethylat der letzteren (Schmp. 219°) bildet ebenso wie das bisher noch unbekannte Brommethylat (Schmp. 206°) farblose, wasser- und alkohollösliche Nadeln. Mit $NaClO_4$ erhält man aus diesen Salzen leicht das früher[2]) kurz beschriebene charakteristische Perchlorat vom Schmelzpunkt 126°.

Methylenbase der N-α-Dimethyl-benzothiazoliumsalze (α-Methylen-N-methyl-benzothiazolin) (IV).

Um diese Substanz schön krystallisiert zu erhalten, bedient man sich am besten des eben erwähnten, leicht ganz rein darstellbaren N-α-Dimethyl-benzothiazolium-perchlorats. 2 g dieses Salzes werden fein gepulvert in etwa 30 ccm Aceton suspendiert und dann mit 10 ccm etwa 40 prozentiger Natronlauge bei etwa 30° einige Minuten gut durchgeschüttelt. Die Acetonlösung wird dann im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Schicht nochmals mit einigen Kubikzentimetern Aceton extrahiert, worauf die vereinigten acetonischen Lösungen tropfenweise vorsichtig mit Wasser versetzt werden. Es fällt ein fast farbloser, zum Teil schön krystalliner Niederschlag aus, der sich durch Umkrystallisieren aus wenig Aceton oder Äther in prächtig glänzende, ganz farblose, anscheinend rhombische Tafeln vom Schmp. 166° verwandelt. Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser, spielend

[1]) Ber. **45**, 1029 (1912).
[2]) Dies. Journ. [2] **102**, 80 (1921).

leicht löslich in Säuren, und zwar in konzentrierten mit deutlich gelber Farbe, in verdünnten dagegen ganz farblos. Die meisten organischen Lösungsmittel nehmen sie leicht auf. Läßt man die Base längere Zeit an der Luft stehen, so färbt sie sich allmählich rosa; beim Erwärmen wird sie ziemlich schnell gelb und dann rot, bis sie schließlich zu einer carminroten Flüssigkeit schmilzt, die an verdünnte alkoholische Säure einen roten Farbstoff abgibt, dessen Absorption der des Thiazolpurpurs (vgl. die Tabelle auf S. 331) innerhalb der Fehlergrenzen gleicht. Der Farbstoff bildet sich auch in nicht unbeträchtlicher, aber zur Isolierung nicht ausreichender Menge beim längeren Erhitzen der Methylenbase mit Pyridin, mit Essigsäureanhydrid, mit Tetrachloräthan und insbesondere mit Nitrobenzol. Auch kalte Lösungen der Methylenbase (z. B. in Aceton) färben sich nach einigen Tagen tief blaurot infolge Bildung des gleichen Farbstoffs.

3,808 mg der im Vakuum bei 40° über $CaCl_2$ getrockneten, dabei bereits schwach gelb gewordenen Substanz gaben 9,294 mg CO_2 und 1,818 mg H_2O.

Berechnet für C_9H_9NS:		Gefunden:
C	66,20	66,56 %
H	5,56	5,34 „ .

N-α-Dimethyl-benzoxazoliumsalze (V, Alk = CH_3).

Das Jodid entsteht als Rohprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man 15 g ganz reines μ-Methylbenzoxazol mit 30 g Jodmethyl 10 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Beim Umkrystallisieren ist sehr vorsichtig zu verfahren. Nimmt man Wasser, so wird das Salz infolge Hydrolyse fast völlig in das bereits bekannte [1]), in organischen Solvenzien leicht lösliche, bei 150° schmelzende, durch seine purpurrote $FeCl_3$-Reaktion kenntliche 2-[Methyl-acetylamino]-1-oxybenzol (VI) umgewandelt. Auch in 90prozent. Alkohol vollzieht sich diese Hydrolyse weitgehend. Man nimmt deshalb ganz absoluten Alkohol, bringt durch möglichst kurzes Kochen in Lösung und fällt schließlich das quartäre Salz durch wasserfreien Äther aus. Beim nochmaligen Umkrystallisieren

[1]) Soc. 83, 756 (1904).

aus ganz absolutem Alkohol erhält man die Substanz in farblosen Nädelchen vom Schmp. 200° in einer Ausbeute von etwa 70%. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, in Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol und Chloroform, unlöslich in Äther.

0,1536 g gaben 0,1310 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_{16}ONJ$:	Gefunden:
J 46,18	46,10 %.

Auf ähnliche Weise wurde auch ein Dimethylsulfataddukt in farblosen, bei 75° unscharf schmelzenden, sehr hygroskopischen Nädelchen erhalten.

B. Farbstoffe.

Thiazolpurpur = 1,1'-Dimethyl-strepto-monovinylen-2,2'-thiocyaninbromid bzw. -jodid (II, Alk = CH_3, n = 1, X = Br bzw. J).

Das Bromid entsteht schon nahezu rein in einer Rohausbeute von mindestens 85%, wenn man 1 Mol μ-Methylbenzothiazol-brommethylat mit überschüssigem Orthoameisenester (etwa 2 Mol) in konzentrierter nitrobenzolischer Lösung etwa $^1/_2$ Stunde auf 150—160° erhitzt. Die Kondensation zu dem Farbstoff kann ebensogut mit Essigsäureanhydrid oder Pyridin als Lösungsmittel bewirkt werden. An Stelle von Orthoameisenester läßt sich mit gleichem Erfolge auch wasserfreies Natriumformiat verwenden. Die beim Erkalten ausgefallenen Krystalle werden am besten aus Chloroform oder Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Im ersteren Falle erhält man feine, bronzeglänzende Nädelchen, in letzterem größere stahlblau schimmernde Nadeln, deren Schmelzpunkte identisch sind und bei 248° liegen. In äthylalkoholischer Lösung wurden Absorptionsmaxima bei 558 und 526 $\mu\mu$ festgestellt. Das 1,1'-Dimethyl-strepto-monovinylen-2,2'-thiocyaninbromid ist in heißem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich; in Chloroform und Pyridin, die den Farbstoff ebenfalls leicht aufnehmen, ist die Lösungsfarbe wesentlich blaustichiger; dabei tritt in diesen Solvenzien, besonders stark beim Abkühlen, eine ausgeprägte blutrote Fluorescenz in die Erscheinung. Gegen Säuren ist der Farbstoff ziemlich resistent. Erst ein großer Überschuß konzentrierter Salzsäure ruft Ent-

färbung hervor; Essigsäure hellt kaum auf. Beim Verdünnen der farblosen salzsauren Lösung kehrt der rote Farbton zum großen Teil zurück. Gegen Alkalien ist eine Thiazolpurpurlösung nicht so unempfindlich, wie die des analogen blauen Chinocyanins. Durch längeres Kochen mit Natronlauge verblaßt das Rot der alkoholischen Lösung und geht in Gelb über. Vorsichtiger Säurezusatz läßt dann den roten Farbstoff nicht wieder entstehen. Er wird bei dieser Behandlung, offenbar infolge Aufspaltung des Thiazolringes, irreparabel zerstört. — Auf Baumwolle bzw. Viscoseseide, die mit gereinigtem, aus Essigester umgelösten „Katanol (By)“ gebeizt waren, erzeugten $^1/_2$% Farbstoff in wäßrigem Bade eine blaurote, klare Ausfärbung, die nach Ostwald ungefähr den Ton 41 aufwies. Tannierte Baumwolle wird ganz ähnlich, Seide dagegen wesentlich gelbstichiger angefärbt.

0,1205 g gaben 0,0540 g AgBr.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_2S_2Br$:		Gefunden:
Br	19,18	19,07 %.

Das zugehörige Jodid, auf analoge Weise gewonnen, krystallisiert gleichfalls in kleinen, braunroten, glänzenden Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol bei 254° schmelzen. Die Lage seiner Absorptionsbanden ist die gleiche wie beim Bromid und nahezu dieselbe wie die des Millsschen „Carbothiocyanins“ (559 und 525 $\mu\mu$).

Beinahe noch glatter zu erzeugen, weil schwerer löslich, ist das Perchlorat des Farbstoffs, das sich fast quantitativ aus dem Thiazoliumperchlorat mit o-Ameisenester bzw. Natriumformiat in Pyridinlösung bildet. Schmp. etwa 250° u. Z.

Oxazolgelb = 1,1′-Dimethyl-strepto-monovinylen-2,2′-oxocyaninjodid (III, Alk = CH_3, n = 1, X = J).

Dieser Farbstoff läßt sich dank seines vortrefflichen Krystallisationsvermögens sehr schnell gewinnen, wenn man eine Lösung von 2 g μ-Methyl-benzoxazol-jodmethylat und 1,5 g Orthoameisenester in 10 ccm Essigsäureanhydrid etwa 5 Minuten zum Kochen erhitzt. Die nach dem Abkühlen aus der gelben Lösung abgeschiedenen Krystalle kann man aus Chloroform oder Essigsäureanhydrid gut umkrystallisieren; sie stellen dann

scharlachrote Nadeln vom Schmp. 259° dar. Das so erhaltene Oxazolgelb ist recht gut löslich in warmem Wasser, doch erleidet es dabei partielle Zersetzung, wohl infolge hydrolytischer Sprengung des Oxazolringes. Alkohol löst leicht, desgleichen warmes Chloroform sowie heißes Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid. Alle Lösungen sind rein gelb gefärbt und zeigen mehr oder minder stark gelbgrüne Fluorescenz. Besonders deutlich tritt diese an einer abgekühlten Essigsäureanhydridlösung hervor. Das Absorptionsspektrum einer äthylalkoholischen Lösung zeigt noch bei sehr geringer Konzentration zwei scharfe Banden, von denen die stärkere bei 485 $\mu\mu$, die schwächere bei 456 $\mu\mu$ liegt.

Gegen Säuren ist das Oxazolgelb noch etwas widerstandsfähiger als Thiazolpurpur. Durch Alkalien wird eine wäßrige Lösung ganz entfärbt, wobei der Farbstoff zerstört wird. — Die Ausfärbung auf katanolierter Baumwolle zeigt ein rötliches Gelb (etwa Ton 13).

0,0996 g gaben 0,0536 g AgJ.

Berechnet für $C_{19}H_{17}O_2N_2J$:	Gefunden:
J 29,39	29,09 %.

Unter gleichen Bedingungen wie oben läßt sich auch aus dem Dimethylsulfataddukt des μ-Methylbenzoxazols ein gelbes, in festem Zustande scharlachrote Nadeln vom Schmp. 267° darstellendes Oxocyanin gewinnen, das nach einer Schwefelbestimmung nicht das Methylsulfonat, sondern wahrscheinlich das Sulfat darstellt. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und zeigt dasselbe Absorptionsspektrum wie das Jodid.

Äthylester der Carbinolbase des Oxazolgelbs = 1-[N-Methyl-α-äthoxy-oxazolinyl]-3-[N-methyl-α-oxazolinyliden]-propen-(1) (IX).

Diese Substanz bildet sich beim Hinzufügen von etwas mehr als 1 Äquivalent NaOH, gelöst in ganz absolutem Alkohol, zu einer warmen absolut alkoholischen Lösung des Oxazolgelbs. Es scheiden sich beim Erkalten zu Büscheln gruppierte, gelbe Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Äther und absolutem Alkohol den Schmp. 212° zeigen. Sie sind sowohl in reinem, wie in alkalihaltigem Wasser un-

löslich. Die hellgelbe alkoholische Lösung wird durch Zusatz von HCl entfärbt, gibt aber mit alkoholischer Natronlauge die Gelbfärbung zurück. Der Körper wird also unter den geschilderten Umständen weder durch Säuren, noch durch Alkalien tiefgreifend verändert. Wegen der Alkaliunlöslichkeit kann nicht die zunächst zu erwartende, sicher leicht aufspaltbare Pseudobase VII vorliegen. Die Analyse weist auf deren Äthyläther hin.

1,585 mg gaben 0,1107 ccm N bei 21° und 768 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{22}O_3N_2$:		Gefunden:
N	8,0	8,14 % .

Die vorliegenden Untersuchungen hatten sich einer Unterstützung durch den van't Hoff-Fonds in Amsterdam zu erfreuen, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Die Arbeit wird fortgesetzt, insbesondere auch in der Richtung des synthetischen Aufbaus von Oxazolgelb und Thiazolpurpur aus o-Aminophenol bzw. -thiophenol durch Kondensation mit Glutaconsäureester, sowie in der bereits 1912 vorgezeichneten Richtung.[1]) Ferner wird der eine von uns sehr bald über höhere Vinylenhomologe der genannten Farbstoffe sowie der analogen Indo- und Chinocyanine berichten.

[1]) König, dies. Journ. [2] 85, 518 (1912).

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Schüttelbirne zum Eindampfen stoßender Flüssigkeiten bei vermindertem Druck.

Von

Hans Schmalfuß und **Hans Werner.**

(Eingegangen am 15. Dezember 1924.)

Scheiden sich beim Einengen einer Lösung Teile des gelösten Stoffes aus, so ist es oft recht schwierig, bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck weiter einzudampfen. Wir verwenden in diesen Fällen die abgebildete Schüttelbirne, die ein müheloses Arbeiten gestattet.

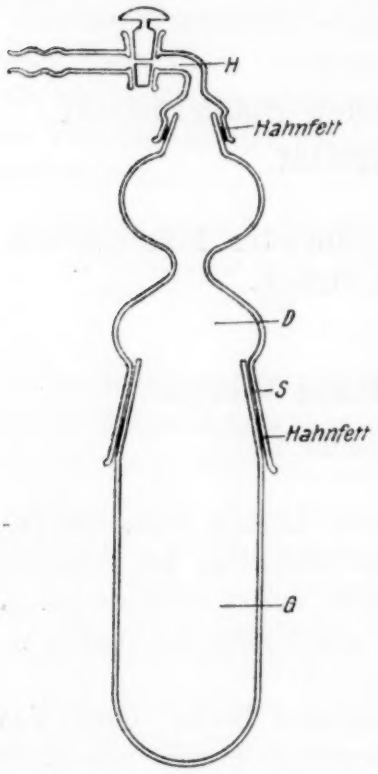
Das zylindrische Gefäß *G* mit rundem Boden nimmt das Gemisch auf. Der aufgeschliffene Deckel *D* besteht aus einer halben und einer darüber befindlichen ganzen Hohlkugel. *G* und *D* sind aus schwer schmelzbarem, dickwandigem Glas gefertigt. Mittels des Hahnschliffes *H* aus gewöhnlichem Glas verbinden wir den Apparat mit der Pumpe. Die eigenartige Form des Schliffes *S*[1]) gestattet es, ihn so einzufetten[2]), daß die Substanz nicht mit dem Schmiermittel in Berührung kommt, und die Birne auch nach dem Erhitzen noch gut geöffnet werden kann. Da der Apparat geschlossen ist, werden auch alle übrigen Verunreinigungen ferngehalten, die beim Abdampfen in offenen Schalen Zutritt haben.

---

[1]) Der Schliff wurde auf Grund der Erfahrungen des Glasbläsers A. Salzmann wie angegeben ausgeführt.

[2]) Folgendes Hahnfett bewährte sich hier wie auch in anderen Fällen besonders gut: 4 Teile Kolophonium, 3 Teile Bienenwachs, 6 Teile Vaseline werden in einer Porzellanschale über freier Flamme zusammengeschmolzen. Für höhere Temperaturen kommt Graphit als Dichtungsmittel in Frage.

Natürlich lassen sich auch alkalische und saure Flüssigkeiten in der Birne eindampfen.



¼ der natürl. Größe.

Als Bad dient eine Blechbüchse, die mit der Heizflüssigkeit beschickt wird. In ihren Deckel sind mittels Korken ein Rückflußkühler oder ein Steigrohr für die Dämpfe der Heizflüssigkeit, ferner ein Thermometer und die Birne selbst befestigt. Das Ganze ist an einer Schüttelmaschine montiert, die auch die Heizflamme trägt. Kautschukschläuche verbinden die Birne mit der Gas-, Wasser- und Saugleitung.

In dem Apparat verdampfen z. B. 100 ccm Wasser bei einer Badtemperatur von 100° in 50 Minuten.

Durch das Schütteln entstehen stets neue Oberflächen. Auch werden die Dämpfe besonders schnell abgesogen. Ein Siedeverzug kann nicht auftreten. Selbst harte Krystallkrusten lassen sich durch die weite Öffnung leicht aus der Birne herausholen.

Bei den ausgeführten Versuchen wurden wir von Herrn cand. rer. nat. H. P. Müller unterstützt.

Apparatives aus dem Laboratorium.

Von

Wilhelm Steinkopf.

[Aus dem organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 29. Januar 1925.)

Darstellung von Bromcyan: Von Walter Ohse. Bei der umfangreichen synthetischen Verwendung, die Bromcyan heute findet [z. B. Überführung tertiärer Amine in Dialkylcyanamide bzw. Aufspaltung cyclischer Amine[1]); Darstellung von Oxyaldehyden[2]); von Kakodylcyaniden aus tertiären Arsinen[3]); Bromierung der verschiedensten Verbindungen[4]) usw.]. ist vielleicht eine bequeme Versuchsanordnung nicht ohne Interesse, die gestattet, die Schollsche Darstellungsweise[5]) so durchzuführen, daß sie nicht, wie Rosenmund in Houben-Weyls Methoden der organischen Chemie IV, 7 schreibt, „bei seinen fürchterlichen Eigenschaften eine recht unangenehme Operation ist, um so mehr, als infolge des nahe beieinanderliegenden Siede- und Erstarrungspunktes beständig die Gefahr einer Verstopfung des Destillierapparates droht", sondern daß sie zu einer völlig sicheren, selbst ohne Abzug in keiner Weise belästigenden Methode geworden ist.

Wir verwenden als Reaktionsgefäß ein weithalsiges Pulverglas von etwa 1 Liter Inhalt, das in seinem dreifach durchbohrten Stopfen Rührer, Thermometer und Tropftrichter trägt. Durch das Rühren gestaltet sich die Zugabe der Cyankalium-

[1]) Scholl u. Nörr, Ber. **33**, 1550 (1900); v. Braun und Mitarbeiter. Zusammenstellung der umfangreichen Literatur: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., IV, 323 ff.

[2]) P. Karrer, Helv. chim. acta **2**, 89 (1919).

[3]) Steinkopf u. Mitarbeiter, Ber. **54**, 841, 848, 1024, 2792 (1921); **55**, 2597 (1922).

[4]) Steinkopf, Ann. Chem. **430**, 78 (1923).

[5]) R. Scholl, Ber. **29**, 1822 (1896).

lösung zum Brom fast zu einer Titration, wobei man am Farbenumschlag scharf den Punkt erkennt, an dem sich alles Brom umgesetzt hat. Zur Trennung des Bromcyans von Wasser und Nebenprodukten wird der Stopfen gegen einen anderen, der entsprechend Fig. 1 mit einem weiten T-Rohr versehen ist, ausgewechselt. Dieses T-Rohr wird, durch eine Asbestrinne geschützt, durch den Brenner schwach erwärmt. Der Reaktionskolben befindet sich in einem auf 70—80° erwärmten Wasserbade. Dadurch verhindert man das Festwerden des Bromcyans im T-Rohr und damit jede Gefahr der Verstopfung. Das Brom-

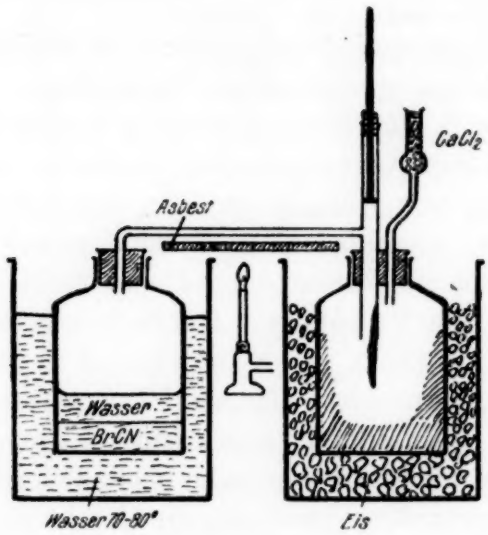


Fig. 1.

cyan destilliert in die Vorlage (ebenfalls ein weithalsiges Pulverglas) über, wo es durch Eis gekühlt wird. Belästigungen treten nicht auf; eventuell kann das aufgesetzte Chlorcalciumrohr mit Hilfe eines Trichters von der Saugpumpe aus entlüftet werden. Der in dem vertikalen Teile des T-Rohres in einem gut gefetteten Stopfen leicht gleitend angebrachte, am unteren Ende mit einer möglichst scharfkantigen Abplattung versehene Glasstab dient zum Entfernen des Bromcyans, falls es im unteren Teile des T-Rohres schon erstarren sollte.

Zur Erzielung eines völlig trockenen Präparats dient die in Fig. 2 wiedergegebene Apparatur, deren Wirkungsweise ohne weiteres aus der Figur hervorgeht. Da man durch Destillieren

über Chlorcalcium nie ein völlig trockenes Produkt erhält[1]), ist noch ein mit lockerem Natriumdraht beschicktes Rohr eingeschaltet. Dies braucht nur im Anfang erwärmt zu werden; die bei der Feuchtigkeitsbindung entwickelte Wärmemenge genügt dann, das Bromcyan flüssig zu halten. Nur bei sehr unvorsichtiger Arbeitsweise, insbesondere bei schlechter Vortrocknung durch das Chlorcalcium, kann es unter Umständen zu Entzündungen kommen. Mit dieser Apparatur wird Bromcyan seit Jahren im hiesigen Institut in großen Mengen meist nicht einmal unter dem Abzuge mit bestem Erfolge dargestellt.

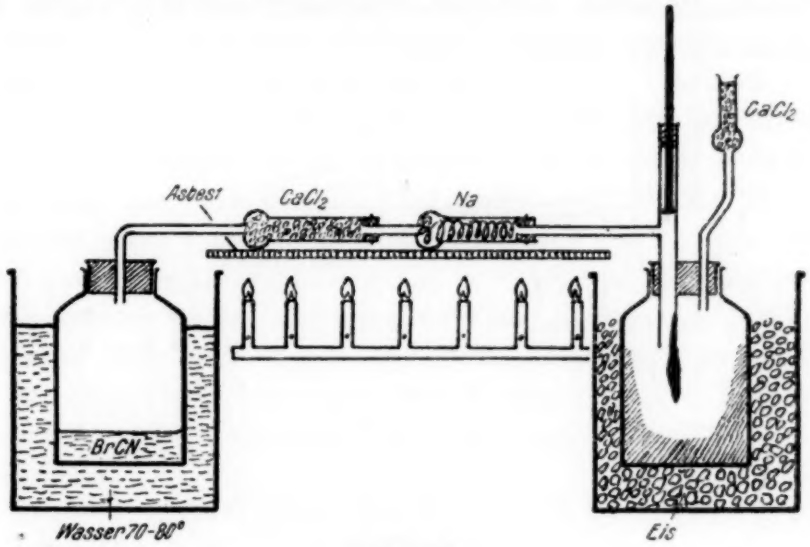


Fig. 2.

Vakuumdestillation leicht erstarrender Substanzen: Von **Kurt Buchheim.** Vorrichtungen, um das Erstarren höher schmelzender Körper bei der Vakuumdestillation im Ansatzrohr des Destillierkolbens zu verhindern, sind mehrere angegeben, die aber meist, wie der von **Bloch** und **Höhn**[2]), sehr kompliziert sind. Die von **Bredt** und **v. d. Maaren-Jansen**[3]) beschriebene elektrische Heizvorrichtung, bei der der Heizkörper sich, in ein Glasrohr eingeschmolzen, in dem Destillierrohr befindet, verengt dessen Volumen unbequemer Weise

[1]) **Steinkopf u. J. Müller**, Ber. **54**, 845 (1921).
[2]) **Bloch u. Höhn**, Ber. **41**, 1979 (1908).
[3]) **Bredt u. v. d. Maaren-Jansen**, Ann. Chem. **366**, 354 (1909).

und benötigt zudem einen Destillierkolben besonderer Form. C. J. Hansen[1]) führt eine Platinschlange in das Destillierrohr, dessen Zuleitungen er bei Verwendung einer Bredtschen Vorlage in der Nähe des Kolbenhalses einschmilzt und bei Benutzung einer Brühlschen Vorlage durch den seitlichen Gummistopfen herausführt. Abgesehen von der Gefahr, die beim Einschmelzen des Platindrahtes in den hocherhitzten Kolbenhals besteht, kommen die Dämpfe des Destillats hier unmittelbar mit dem Heizdraht in Berührung, und da dieser stets höher erhitzt werden muß als bis zu der Temperatur, die man im Destillationsrohr erreichen will, liegt die Möglichkeit der Überhitzung des Destillats vor.

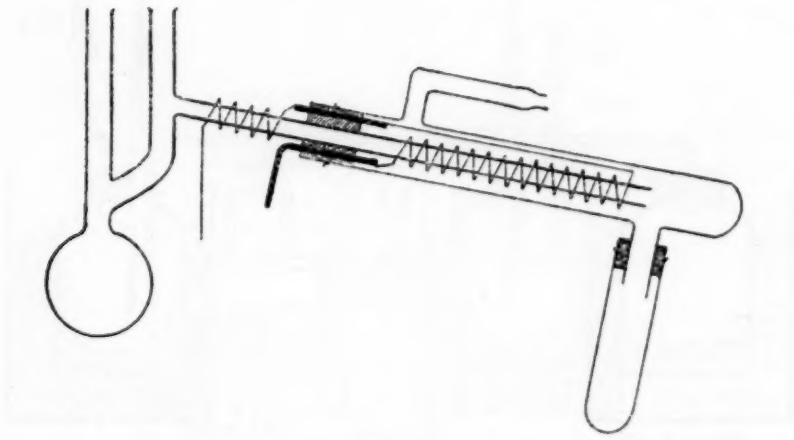


Fig. 3.

Viel einfacher und unter Vermeidung der angeführten Übelstände läßt sich das Ziel erreichen, wenn über das Destillationsrohr in der in Fig. 3 gezeichneten Weise eine Spirale aus Nickelindraht von etwa 0,5 mm Durchmesser geführt wird, die an den durch den Gummistopfen gesteckten, etwa 2 mm starken Kupferdrähten angelötet ist. Diese werden zweckmäßig verzinnt, da Kupfer infolge Oxydation leicht zu Undichtigkeiten Veranlassung gibt. Für die meisten Fälle genügt zum Heizen ein 12 Volt Akkumulatorenstrom mit Regulierwiderstand. Ein Erstarren des Destillats im Stopfen wird dadurch vermieden, daß es schon vor demselben erhitzt wird. Die Einrichtung

[1]) Houben-Weyl, a. a. O. I, 570.

läßt sich an jedem Kolben und an den meisten gebräuchlichen Vakuumvorlagen anbringen.

Extraktion im Soxhlet bei höherer Temperatur: Von Kurt Buchheim. Der im organischen Laboratorium so beliebte Soxhletapparat hat in seiner eigentlichen Form den Nachteil, daß das Lösungsmittel bei verhältnismäßig niederer Temperatur auf das Extraktionsgut einwirkt. Der Behebung dieses Übelstandes verdanken die Modifikationen nach Clausnitzer und nach Rademacher[1]), bei denen sich das Heberrohr im Innern des Dampfmantels befindet, ihre Entstehung. Auch durch Neukonstruktionen (z. B. der bekannte Apparat von Graefe, ferner von Warren[2]), sowie neuerdings von Schmalfuß und Werner[3]) hat man diesen Umstand vermieden. In einfachster Weise kann man aber auch den eigentlichen Soxhletapparat zu einem schnellextrahierenden gestalten, indem man ihn einschließlich des außen befindlichen Heberrohres mit einer Lage dünnen Asbestpapiers umgibt und dann etwa 0,5 mm starken Nickelindraht in 3—6 weiten Windungen um ihn herumwickelt. Mit einer 12 Volt-Leitung und Regulierwiderstand läßt sich dann leicht die Erwärmung so regeln, daß die Extraktion bei einer dem Siedepunkte des Lösungsmittels sehr nahe liegenden Temperatur erfolgt.

---

[1]) P. Rademacher, Chem.-Ztg. **26**, 1177 (1902).
[2]) Warren, Chem. News **93**, 228 (1906).
[3]) Schmalfuß u. Werner, dies. Journ. [2] **108**, 355 (1924).

Berichtigung.

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 25. Februar 1925.)

Herr F. Mayer machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß die von K. Möller und mir dargestellte α-Methyl-β-naphthoesäure[1]) und ihr Äthylester bereits von ihm und O. Schnecko beschrieben worden sind.[2]) Das Versehen ist darauf zurückzuführen, daß die Dissertation von Herrn Möller bereits im Jahre 1922 abgeschlossen war, und ich bei der Anfertigung des Auszuges leider versäumte, die inzwischen erschienene Literatur auf etwa in Betracht kommende Veröffentlichungen durchzusehen. Übrigens stimmen die beiderseitigen Angaben, abgesehen davon, daß Mayer und Schnecko den Ester nicht nur als Öl, sondern auch in festem Zustande (Schmp.: 27—28°) erhielten, vortrefflich überein.

Ich benutze diese Gelegenheit, um gleichzeitig einen Druckfehler in unserer Arbeit zu berichtigen. In der ersten Zeile des experimentellen Teils (S. 137) muß es, wie aus dem folgenden Text ersichtlich, statt γ-Phenyl-butylalkohol γ-Phenyl-propylalkohol heißen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 147 f. (1925).

[2]) Ber. **56**, 1410 (1923).